

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Philippe MOLINIÉ

Ingénieur

pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGÉNIEUR

PREPARATION, ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE
ET VIBRATIONNELLE DES AMIDOALUMINATES
ET AMIDOGALLATES DE SODIUM.

Soutenue le 28 février 1973 devant la Commission d'Examen :

M. J. ROUXEL, Président

Mme J. POTIER	} examinateurs
MM. A. POTIER	
G. LUCAZEAU	
M. CHABANEL	

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Philippe MOLINIÉ

Ingénieur

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PREPARATION, ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

ET VIBRATIONNELLE DES AMIDOALUMINATES

ET AMIDOGALLATES DE SODIUM.

Soutenue le 28 février 1973 devant la Commission d'Examen :

M. J. ROUXEL, Président

Mme J. POTIER

MM. A. POTIER

G. LUCAZEAU

M. CHABANEL

} examinateurs

THESE

Présentée à l'Université de Leiden

par

Monsieur J. J. J. J.

Docteur en

Sciences

et

etc.

PREPARATION, ETUDE, RATIONNEMENT

ET VARIATIONNELLE DES ANOMALIES

ET ANOMALIES DE L'ORDRE

etc.



Leiden le 26 mars 1912

M. J. J. J. J.

M. J. J. J. J.

M. J. J. J. J.

M. J. J. J. J.

M. J. J. J. J.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale A de l'U.E.R. de Chimie de Nantes, sous la direction de Monsieur le Professeur ROUXEL.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à notre Maître pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à nos recherches et pour les judicieux conseils qu'il nous a prodigués.

M. et Mme POTIER, professeurs à l'U.E.R. de Chimie de Montpellier, M. CHABANEL, professeur à l'U.E.R. de Chimie de Nantes, ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse. Nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous exprimons notre gratitude à M. LUCAZEAU pour avoir bien voulu nous accueillir au laboratoire de Mlle JOSIEN et nous conseiller au cours de nos travaux. Nous le remercions d'avoir accepté de juger notre thèse.

Nous remercions vivement Mme HERPIN pour son accueil au laboratoire de Cristallographie minéralogique de la Faculté des Sciences de Paris et pour ses conseils tout au long de notre étude.

Que mes camarades de laboratoire, et plus particulièrement M. BREC, M. PALVADEAU, Mme GUEMAS et M. CHEVALIER veuillent bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour leur fructueuse collaboration.

Nous associons à nos remerciements le personnel technique, particulièrement M. BARBIN qui nous a facilité la réalisation de nombreuses manipulations.

S O M M A I R E

■■■■■■■

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I – DETERMINATION PAR DIFFRACTION X DE LA STRUCTURE DES TETRAAMIDOGALLATE et TETRAAMIDOALUMINATE DE SODIUM.....	5
I – Obtention de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$	5
II – Préparation des échantillons	8
III – Technique de mesure et de calcul	9
IV – Interprétation des projections de Patterson, détermination des coordonnées atomiques	11
1°) – Cas du dérivé du gallium.....	11
2°) – Cas du dérivé de l'aluminium	19
3°) – Essai d'introduction des atomes d'hydrogène.....	19
4°) – Description des structures	21
V – Conclusion : Systématique structurale dans les séries des amidoaluminates et amidogallates.....	30
CHAPITRE II – ETUDE VIBRATIONNELLE PAR SPECTROMETRIES INFRA- ROUGE ET RAMAN.....	35
A – Etude par spectrométrie infrarouge de l'amidoaluminate de sodium $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$	35
I – Enregistrement des spectres.....	36
II – Région allant de 4000 à 2000 cm^{-1}	36
III – Région allant de 2000 à 200 cm^{-1}	42
B – Etude par spectrométrie infrarouge et Raman d'un cristal d'amidogallate $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$	43
I – Conditions expérimentales.....	43
II – Résultats expérimentaux	46
III – Approche théorique : dénombrement des vibrations du cristal.....	46

1°) – Détermination des modes de vibration principaux des groupements $[\text{NH}_2]$. Méthode des coordonnées symétriques	51
2°) – Détermination des modes de vibration du groupement tétraédrique $[\text{Ga N}_4]$	55
3°) – Détermination du tableau de corrélation entre les vibrations des ions isolés $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$, Na^+ , et les vibrations de ces ions dans le réseau du tétraamidogallate de sodium à température ordinaire..	56
IV – Discussion des vibrations des groupements $[\text{NH}_2]$	58
V – Discussion des vibrations gallium-azote	64
VI – Discussion des modes externes.....	67
C – Calcul des constantes de force du groupement $[\text{NH}_2]$ et du groupement tétraédrique $[\text{Ga N}_4]$	67
a) – Calcul des constantes de force du groupement $[\text{NH}_2]$	70
b) – Calcul des constantes de force des liaisons gallium-azote	72
D – Conclusions	76
CHAPITRE III – REACTIONS ACIDO-BASIQUES AU SEIN DE L'AMMONIAC LIQUIDE. LE PENTAAMIDOALUMINATE $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ ET LE PENTAAMIDOGALLATE $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$	79
I – Obtention du pentaamidogallate de sodium.....	80
II – Paramètres cristallins du pentaamidogallate de sodium ..	81
III – Spectre d'absorption infrarouge du pentaamidoaluminate de sodium	82
1°) – Région allant de 4000 à 1000 cm^{-1}	85
2°) – Région allant de 1000 à 400 cm^{-1}	85
IV – Essais de détermination de la structure de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ et $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$	85
V – Conclusions	88
CONCLUSION	91
BIBLIOGRAPHIE	93
APPENDICE I	95
APPENDICE II.....	102
ANNEXE I	117
ANNEXE II	121

INTRODUCTION



Les indications sur la nature de la liaison métal-azote en chimie minérale sont encore très imprécises. Elles dérivent le plus souvent d'une étude physico-chimique des nitrures métalliques. Une classification de ces dérivés en nitrures ioniques, covalents, interstitiels ou à caractère métallique, maintes fois proposée, demeure cependant fort imparfaite, ne serait-ce qu'en raison de l'impossibilité de fixer une frontière définie entre composés appartenant à des catégories différentes.

La synthèse d'amidures métalliques peut constituer une nouvelle possibilité d'augmenter notre connaissance de la liaison métal-azote. Les indications sur la nature de cette liaison dérivent alors d'études menées par spectrométrie infrarouge et Raman, en relation avec les déterminations structurales par diffraction X.

Les vibrations métal-azote, vibrations de squelette, qui se produisent aux basses fréquences, conduisent directement à des indications précieuses sur la liaison métal-azote, à condition que la distance $M-N$ soit connue. Les diverses vibrations $N-H$ sont, quant à elles, influencées par la liaison $M-N$ contiguë et de ce fait peuvent renseigner, indirectement toutefois, sur la nature de cette liaison.

La préparation récente au laboratoire de diverses séries d'amidométallates alcalins a mis en évidence l'intérêt chimique et structural de tels dérivés (1), (2), (3), (4), (5). Ces études structurales ont cependant porté essentiellement à ce jour sur les dérivés correspondant aux alcalins les plus lourds : $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$, $\text{Rb}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$, $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$, $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ formes α et β . Ces dérivés ont en effet été facilement obtenus sous forme de petits cristaux utilisables en radiocristallographie et par ailleurs la présence d'un alcalin lourd se traduit systématiquement par l'obtention des édifices les plus symétriques et par voie de conséquence les plus indiqués pour une étude structurale.

Nous avons tenté au contraire une étude structurale sur des dérivés correspondant à un alcalin léger. Le lithium ne menant pas facilement à des amidométallates en raison de la très faible solubilité de l'amidure Li NH_2 dans l'ammoniac liquide, nous avons pris en considération le système $\text{Na} - \text{Al} - (\text{NH}_2)$. L'étude a été jumelée avec celle du système $\text{Na} - \text{Ga} - (\text{NH}_2)$. Ce choix semble trouver sa justification dans les quelques considérations suivantes :

— Plusieurs structures d'amidoaluminates correspondant à des alcalins lourds ayant été déterminées, des termes de comparaison existaient donc pour établir éventuellement une filiation structurale générale dans la série des amidoaluminates. Aucune autre série n'offrait de telles perspectives.

— Outre le fait qu'il est classique de comparer les rôles respectifs de l'aluminium et du gallium dans diverses séries homologues, l'étude structurale d'amidoaluminates peut se trouver facilitée en menant de concert le travail sur des amidogallates homologues, susceptibles d'être isotypes. L'étude simultanée du système $\text{Na} - \text{Ga} - (\text{NH}_2)$, loin d'alourdir le thème retenu, peut donc au contraire conduire à de nouvelles possibilités.

- Lors de la préparation de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$, R. BREC (6) a signalé l'existence de cristaux d'aspects différents correspondant à un autre type d'amidoaluminate. Une telle observation n'a pu être faite pour aucun autre alcalin. Les systèmes $\text{Na} - \text{Al} - (\text{NH}_2)$ et $\text{Na} - \text{Ga} - (\text{NH}_2)$ semblent donc les plus indiqués pour mettre en œuvre, au sein de l'ammoniac liquide, les réactions acido-basiques susceptibles de conduire à de nouveaux dérivés.

Les divers chapitres de notre travail se placent dès lors dans l'ordre logique suggéré par les considérations précédentes.

■■■■■■■■

614109

00000000000000000000000000000000

S'inspirant au contraire d'une remarque de C. FRANKLIN et de F.W. BERGSTRÖM (8) sur le comportement des métaux en présence des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, R. BREC, dans le cas des amidoalu-

minates, et R. GUARINO, dans le cas des amidogallates, ont suivi un processus inverse, préparant directement ces dérivés pour précipiter ensuite les amidures par réaction acido-basique dans l'ammoniac liquide.

Les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide attaquent directement l'aluminium et le gallium. Cependant, à -36°C en cryostat, les interactions sont extrêmement lentes. La quantité de produit formé peut être considérablement augmentée en opérant à la température ordinaire en tubes scellés, ce qui présente le double intérêt d'accroître la vitesse de réaction et de diminuer les difficultés inhérentes à toute manipulation dans l'ammoniac liquide. R. BREC a ainsi obtenu $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ très pur (6), tandis que $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ a été isolé par R. GUARINO (9).

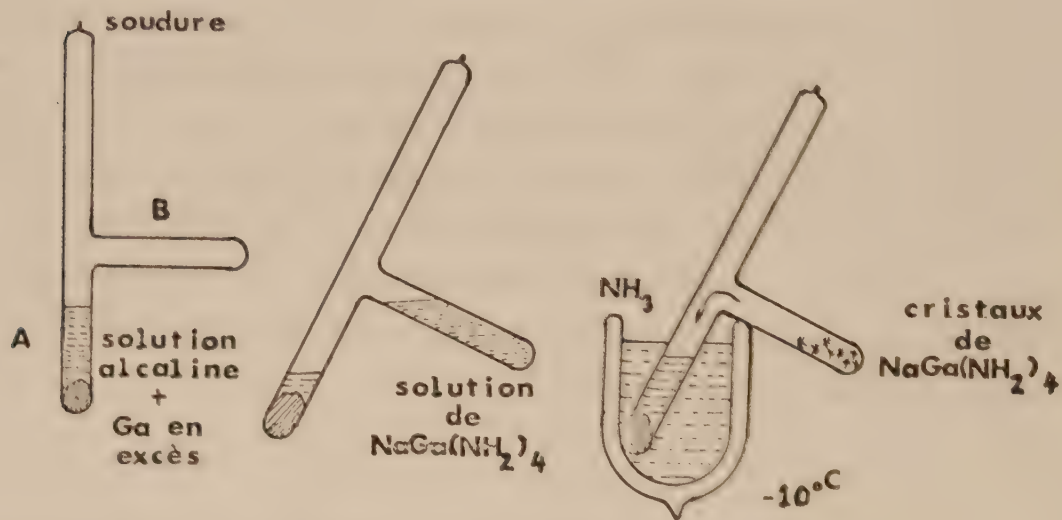


Fig. 1.— Tubes scellés utilisés pour la préparation des amidogallates.

Pour obtenir des cristaux utilisables en radiocristallographie, nous avons utilisé des tubes scellés de pyrex ayant la forme d'un T (fig. 1). Dans la branche A se produit, à la température ordinaire, l'attaque de l'aluminium et du gallium par la solution de sodium dans l'ammoniac liquide. Nous utilisons des solutions dans lesquelles l'aluminium ou le gallium sont mis en œuvre dans un rapport atomique Al/Na ou Ga/Na égal à trois. Les solutions initialement

de teinte bleu sombre sont décolorées au bout de quelques jours. Lorsque la décoloration s'est produite, on fait basculer la solution limpide dans laquelle baigne un excès d'aluminium et de gallium, de A dans la branche B. Au fur et à mesure de l'évaporation de l'ammoniac, de petits cristaux translucides se déposent en B. Le scellement de cette branche permet d'isoler les produits formés sans qu'ils aient jamais été en contact avec l'humidité atmosphérique. Cette précaution est capitale en raison de l'extrême hygroscopicité des composés obtenus.

Les monocristaux d'amidoaluminate de sodium $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ ont été obtenus en quelques jours, mais plusieurs mois sont nécessaires dans le cas de $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ (cliché A). Les deux dérivés sont solubles dans l'ammoniac liquide et les cristaux croissent à partir des solutions saturées. Une évaporation lente et progressive, à température ambiante, mène à des cristaux de bonne qualité dans le cas du gallium, tandis que l'obtention d'un résultat équivalent nécessite, dans le cas de l'aluminium, un refroidissement au moins jusqu'à -5°C . Ce faisant, nous réalisons une synthèse ammonothermale de monocristaux d'amidures : à partir d'une solution sursaturée, obtenue en tubes scellés à une température nettement supérieure au point d'ébullition de l'ammoniac, nous provoquons une cristallisation par abaissement progressif de la température.

Les analyses chimiques confirment les formulations avancées par R. BREC et R. GUARINO :

		Na	Al ou Ga	N ...
$\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$	% Théor. :	20,2	23,7	49,1
	% Exp. :	$20,4 \pm 0,5$	24 ± 1	$48,5 \pm 2$
$\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$	% Théor. :	14,6	44,4	35,7
	% Exp. :	$14,8 \pm 0,5$	$44,3 \pm 1$	$35,6 \pm 2$

Le dosage de l'aluminium ou du gallium s'effectue par titrage en retour, en présence d'orangé de xylénol. On réalise le complexe de l'aluminium ou

celui du gallium à l'aide du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (E.D.T.A.). On dose l'excès d'E.D.T.A. soit par une solution de nitrate de zinc ou de thorium. Le sodium est dosé par spectrophotométrie de flamme d'émission ($\lambda = 589 \text{ m}\mu$). L'azote est dosé par une méthode de Kjeldall.

II — PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les cristaux, très hygroscopiques, sont manipulés uniquement en boîte à gants. Ils sont introduits dans des tubes de Lindeman de 0,3 mm de diamètre. Nous avons été amené à choisir avec beaucoup d'attention la taille des cristaux retenus, ceci afin de pouvoir se placer dans des conditions permettant de négliger les corrections d'absorption. On sait que l'intensité diffractée dans une direction θ croît avec l'épaisseur t du cristal : elle est proportionnelle à t^2 (10). Par ailleurs, la traversée d'une épaisseur f s'accompagne d'une certaine absorption qui intervient en sens inverse du phénomène précédent : les réflexions émises par un échantillon donné sont éteintes proportionnellement à $I_0 e^{-\mu t}$. Dans cette expression, μ représente le coefficient d'absorption linéaire exprimé en cm^{-1} , d'où pour l'intensité transmise en fonction de l'intensité initiale I_0 , la relation :

$$I = k. I_0 e^{-\mu t} . t^2 ,$$

k étant une constante de proportionnalité.

L'intensité diffractée dans la direction θ est maximum pour $\frac{\partial I}{\partial t} = 0$, soit :

$$k t I_0 e^{-\mu t} [2 - \mu t] = 0 ,$$

qui donne :

$$t = \frac{2}{\mu} .$$

Ainsi l'intensité diffractée, selon θ , croît tant que l'épaisseur de l'échantillon ne dépasse pas $\frac{2}{\mu}$. Bien entendu, le calcul est fait ici pour des diffractions correspondant à la traversée totale de l'échantillon. Le coefficient μ est obtenu à partir de la composition chimique du cristal, de sa masse volumique et par référence aux tables internationales de cristallographie (11) qui permettent de tenir compte de la longueur d'onde utilisée. Pour un composé chimique A B C ..., de masse volumique ρ , où les éléments A, B, C de masses volumiques ρ_A, ρ_B, ρ_C , sont en proportions p_A, p_B, p_C , le coefficient linéaire d'absorption est :

$$\mu = \rho \cdot \sum p_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right)$$

$$\mu = \rho \left[p_A \left(\frac{\mu_A}{\rho_A} \right) + p_B \left(\frac{\mu_B}{\rho_B} \right) + p_C \left(\frac{\mu_C}{\rho_C} \right) \dots \right].$$

Pour $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$, $\mu = 27,6 \text{ cm}^{-1}$ et pour $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$, $\mu = 67,5 \text{ cm}^{-1}$, la radiation utilisée étant Cu K_α . Ceci nous donne comme valeurs optimales : $t = 0,7 \text{ mm}$ dans le premier et $t = 0,3 \text{ mm}$ dans le second. Nous avons pu trier des cristaux répondant à ces conditions.

III - TECHNIQUE de MESURE et de CALCUL.

Les mesures des intensités diffractées sont effectuées à partir de films de Weissenberg intégrés en utilisant la méthode des films superposés. Les corrections de "Lorentz-Polarisation" ont été faites sur ordinateur I.B.M 8 K à l'aide d'un programme écrit par nous-même (appendice n° 1).

Les structures ont été déterminées à l'aide des projections de Patterson selon les trois axes principaux. Sur le plan xyo par exemple, on a :

$$P_{u,v,0} = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k \left(F_{hk0} \right)^2 \cos \left(2\pi (hu + kv) \right) .$$

Les calculs préliminaires effectués à partir des premières hypothèses, déduites des projections de Patterson, ont été réalisés à l'aide d'un programme d'affinement par moindre carré, avec introduction du facteur d'agitation thermique isotrope, écrit également par nous-même pour I.B.M 8 K (appendice n° 2). L'affinement tridimensionnel complet des structures a été mené sur I.B.M 360-50-75 et 370-165, selon la méthode des moindres carrés, grâce à un programme de W.R. BUSING, K.O. MARTIN et H.A. LEVY (12). Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits des tables internationales de cristallographie (11). Pour l'aluminium, le gallium, le sodium nous avons introduit les facteurs de diffusion anormale atomique. Des facteurs de confiance très bas nous ont déterminé à introduire dans chaque cas les atomes d'hydrogène.

Les calculs d'affinement sont alors repris d'abord en considérant les facteurs de diffusion $f Al^{+++}$, $f Ga^{+++}$, $f Na^+$, $f N^-$ et $f H$ correspondant à une liaison métal-azote ionique, puis en considérant les facteurs de diffusion $f Al$, $f Ga$, $f Na^+$, $f N^{1/4-}$ et $f H$ correspondant à une liaison métal-azote purement covalente. Les calculs sont effectués en fixant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène à $3,5 \text{ \AA}^2$. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus dans l'hypothèse d'une liaison métal-azote covalente.

La diffraction X n'est évidemment pas la méthode idéale pour ce type d'étude. D'un point de vue théorique, il était cependant intéressant de pouvoir conduire une méthode physique jusqu'à son terme. Par ailleurs, des résultats excellents ont été obtenus pour les atomes d'hydrogène dans le cas d'édifices ne contenant pas d'atomes lourds : c'est le cas notamment de $Mg(NH_2)_2$ de H. JACOBS (13) et des amidoberyllates $M Be(NH_2)_3$ préparés au laboratoire et étudiés par M. G. DREW et L. BRISSEAU-GUEMAS (14). $Na Al(NH_2)_4$ représente un cas a priori favorable. Par contre, il n'en est évidemment pas de même pour $Na Ga(NH_2)_4$.

IV - INTERPRETATION des PROJECTIONS de PATTERSON, DETERMINATION des COORDONNEES ATOMIQUES.

Pour chaque dérivé, la maille est de symétrie monoclinique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} \text{pour Na Ga(NH}_2)_4 : \quad a &= 7,423 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ b &= 6,107 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 12,85 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 92^\circ 13' \pm 15' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pour Na Al(NH}_2)_4 : \quad a &= 7,324 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 6,050 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 13,18 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 94^\circ \pm 15' \end{aligned}$$

Le groupe d'espace est P_{21}/C : sont présentes les réflexions

$$h \ 0 \ l \text{ pour } l = 2n \text{ et } 0 \ k \ 0 \text{ pour } k = 2n$$

Le tableau I rend compte des diagrammes Debye-Scherrer et de leur indexation. Il y a quatre groupements formulaires par maille :

$$\begin{aligned} d_{\text{obs}} &= 1,81 \pm 0,1 \text{ pour } d_{\text{cal}} = 1,80 \text{ dans le cas de Na Ga(NH}_2)_4 \text{ et} \\ d_{\text{obs}} &= 1,31 \pm 0,1 \text{ pour } d_{\text{cal}} = 1,30 \text{ dans le cas de Na Al(NH}_2)_4. \end{aligned}$$

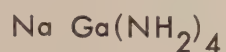
1°) - Cas du dérivé du gallium

364 réflexions indépendantes non nulles correspondant aux plans 0kl, 1kl, 2kl, 3kl et 4kl ont été enregistrées. Nous avons réalisé les trois projections de Patterson selon les directions $[100]$, $[010]$, $[001]$, à l'aide d'un photosommateur harmonique de VON ELLER. La présence de pics forts et bien contrastés sur les plans 0kl et hk0 (clichés B et C) nous a permis de localiser le gallium et d'attribuer à cet atome les coordonnées atomiques sui-



monoclinique $P2_1/c$				$a = 7,324 \text{ \AA}$ $b = 6,050 \text{ \AA}$ $c = 13,18 \text{ \AA}$			
$d = 1,31$		$Z = 4$		$\beta = 94^\circ$			
$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h \ k \ l$	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h \ k \ l$	I
6,58	6,57	0 0 2	F	2,137	2,140	$\bar{1}$ 0 6	tf
5,50	5,49	0 1 1	m	2,100	$\begin{Bmatrix} 2,102 \\ 2,096 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \ 2 \ 4 \\ \bar{2} \ 2 \ 3 \end{Bmatrix}$	tf
5,07	5,06	$\bar{1}$ 0 2	m		$\begin{Bmatrix} 2,063 \\ 2,060 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{3} \ 1 \ 3 \\ 0 \ 1 \ 6 \end{Bmatrix}$	f
4,71	4,72	1 0 2	m	2,061	2,060	1 0 6	
4,45	4,45	$\begin{Bmatrix} 0 \ 1 \ 2 \\ \bar{1} \ 1 \ 1 \end{Bmatrix}$	TF	1,993	1,993	0 3 1	f
3,66	3,65	2 0 0	m		$\begin{Bmatrix} 1,944 \\ 1,942 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{1} \ 3 \ 0 \\ \bar{2} \ 3 \ 4 \end{Bmatrix}$	f
3,55	3,55	0 1 3	m	1,942	1,941	$\bar{1}$ 2 5	
3,29	3,29	$\begin{Bmatrix} 0 \ 0 \ 4 \\ \bar{2} \ 0 \ 2 \end{Bmatrix}$	F		1,940	$\bar{2}$ 0 6	
3,11	$\begin{Bmatrix} 3,12 \\ 3,10 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \ 1 \ 3 \\ 2 \ 0 \ 2 \end{Bmatrix}$	f	1,830	$\begin{Bmatrix} 1,832 \\ 1,827 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \ 3 \ 3 \\ 4 \ 0 \ 0 \end{Bmatrix}$	F
3,025	3,025	0 2 0	F		1,797	3 2 2	
2,947	2,948	0 2 1	f	1,796	$\begin{Bmatrix} 1,794 \\ 1,792 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \ 1 \ 7 \\ \bar{4} \ 0 \ 2 \end{Bmatrix}$	f
2,749	$\begin{Bmatrix} 2,749 \\ 2,748 \\ 2,744 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \ 2 \ 1 \\ 0 \ 2 \ 2 \\ \bar{1} \ 1 \ 4 \end{Bmatrix}$	f	1,768	$\begin{Bmatrix} 1,769 \\ 1,765 \\ 1,765 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \ 1 \ 7 \\ \bar{2} \ 3 \ 0 \\ 3 \ 3 \ 1 \end{Bmatrix}$	ttf
2,625	2,621	$\bar{2}$ 1 3	m		1,747	$\bar{1}$ 2 6	
2,537	2,533	$\bar{2}$ 0 4	tf	1,744	$\begin{Bmatrix} 1,746 \\ 1,742 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2 \ 1 \ 6 \\ 3 \ 3 \ 1 \end{Bmatrix}$	tf
2,481	2,477	2 1 3	f		1,720	$\bar{2}$ 3 2	
2,421	2,430	3 0 0	ttf	1,722	$\begin{Bmatrix} 1,719 \\ 1,718 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \ 3 \ 4 \\ \bar{4} \ 1 \ 2 \end{Bmatrix}$	f
2,339	$\begin{Bmatrix} 2,337 \\ 2,336 \\ 2,335 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{3} \ 0 \ 2 \\ \bar{2} \ 1 \ 4 \\ \bar{1} \ 1 \ 5 \end{Bmatrix}$	f	1,703	$\begin{Bmatrix} 1,706 \\ 1,702 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2 \ 2 \ 5 \\ 6 \ 2 \ 1 \end{Bmatrix}$	ttf
2,315	2,312	$\bar{2}$ 2 1	ttf		1,663	$\bar{4}$ 1 3	
2,278	2,277	2 2 1	ttf	1,661	$\begin{Bmatrix} 1,662 \\ 1,661 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4 \ 1 \ 2 \\ 3 \ 1 \ 5 \end{Bmatrix}$	m
2,331	$\begin{Bmatrix} 2,233 \\ 2,226 \\ 2,227 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3 \ 0 \ 2 \\ 0 \ 2 \ 4 \\ \bar{2} \ 2 \ 2 \end{Bmatrix}$	tf				
2,201	$\begin{Bmatrix} 2,203 \\ 2,201 \\ 2,190 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3 \ 1 \ 1 \\ 2 \ 1 \ 4 \\ 0 \ 0 \ 6 \end{Bmatrix}$	tf				
2,156	2,156	$\bar{1}$ 2 4	tf				

- TABLEAU I (suite) -



monoclinique $P2_1/c$				$a = 7,423 \text{ \AA}$ $b = 6,107 \text{ \AA}$ $c = 12,85 \text{ \AA}$			
$d = 1,81$ $Z = 4$ $\beta = 92^\circ 13'$							
$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
6,43	6,42	0 0 2	F		1,966	0 2 5	
5,52	5,52	0 1 1	m	1,966	1,964	1 3 0	ttf
4,95	4,95	$\bar{1}$ 0 2	m		1,964	2 1 5	
4,74	4,76	1 0 2	F	1,935	1,940	1 3 1	
	4,72	1 1 0			1,924	3 0 4	ttf
					1,923	2 2 4	
4,425	4,425	0 1 2	TF	1,884	1,886	2 0 6	ttf
3,843	3,845	$\bar{1}$ 1 2	ttf		1,879	2 2 4	
3,709	3,709	2 0 0	m	1,855	1,856	3 2 2	ttf
3,505	3,506	0 1 3	m		1,854	4 0 0	
3,267	3,267	$\bar{2}$ 0 2	tf	1,828	1,827	3 2 2	ttf
					1,824	2 0 6	
3,211	3,211	0 0 4	f	1,759	1,759	2 2 5	ttf
3,161	3,159	2 0 2	tf		1,758	0 1 7	
3,055	3,054	0 2 0	m	1,720	1,720	0 3 4	ttf
2,966	2,971	0 2 1	m		1,716	2 2 5	
2,755	2,758	0 2 2	ttf	1,657	1,661	4 1 3	
	2,750	1 2 1			1,658	2 3 3	ttf
					1,657	0 2 7	
2,586	2,589	$\bar{2}$ 1 3	f	1,635	1,636	2 3 3	ttf
2,511	2,509	2 1 3	f		1,634	4 0 4	
2,382	2,383	2 0 4	tf		1,580	4 0 4	
2,331	2,337	$\bar{3}$ 0 2	tf	1,579	1,580	$\bar{1}$ 0 8	
	2,279	3 0 2	tf		1,579	4 2 1	
2,278	2,279	$\bar{1}$ 1 5	tf		1,578	4 1 4	
	2,233	1 1 5	tf	1,551	1,555	$\bar{1}$ 0 8	
2,227	2,213	0 2 4	tf		1,551	4 2 2	
					1,545	2 3 4	
2,140	2,141	0 0 6	tf	1,527	1,529	4 1 4	ttf
2,080	2,078	$\bar{1}$ 0 6	ttf		1,527	4 2 2	
2,036	2,036	1 0 6	ttf				
	2,011	0 3 1	ttf				
2,004	1,997	$\bar{3}$ 0 4					

vantes : $x = 0,25$, $y = 0,14$, $z = 0,16$, correspondant à la position 4 (e) du groupe P_{21}/C .

La recherche des pics gallium-azote, ou gallium-sodium, effectuée ensuite n'ayant pu mener à des conclusions positives, un premier calcul d'affinement a alors été fait à partir des positions du gallium seul, en prenant en considération les 364 plans. Nous avons ainsi obtenu, après quatre cycles, un facteur de confiance de 31 %. Cette démarche, qui est la méthode dite "de l'atome lourd", tient compte de la remarque suivante : la valeur élevée du facteur de diffusion atomique du gallium par rapport à ceux du sodium et de l'azote fait que sa contribution aux facteurs de structure est prépondérante et ainsi les phases des facteurs de structure les plus grands sont correctes. Une projection de la densité électronique (cliché D) a donc été réalisée selon le plan $h0l$ correspondant aux deux plus grands paramètres : elle fait apparaître les atomes de gallium (pics très intenses), dans la position qui leur était attribuée, et révèle la position d'un atome de sodium et celles de deux atomes d'azote, en triangle autour de l'atome de gallium.

$$\begin{array}{ll} x_{Na} = 0,75 & z_{Na} = 0,16 \\ x_{N_1} = 0,05 & z_{N_1} = 0,25 \\ x_{N_2} = 0,50 & z_{N_2} = 0,25 \end{array}$$

La projection de la densité électronique selon $h k 0$ (cliché E) conduit alors à $y_{Na} = 0,15$, $y_{N_1} = 0,25$ et $y_{N_2} = 0,25$. Les troisième et quatrième atomes d'azote sont ensuite localisés en supposant un environnement tétraédrique du gallium, ce qui mène aux coordonnées suivantes :

$$\begin{array}{lll} x_{N_3} = 0,22 & y_{N_3} = 0,25 & z_{N_3} = 0,30 \\ x_{N_4} = 0,75 & y_{N_4} = 0,33 & z_{N_4} = 0,35 \end{array}$$

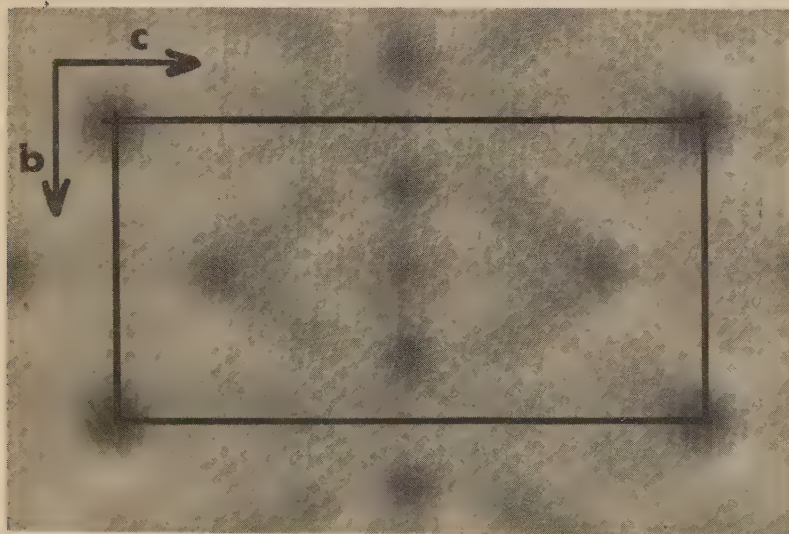


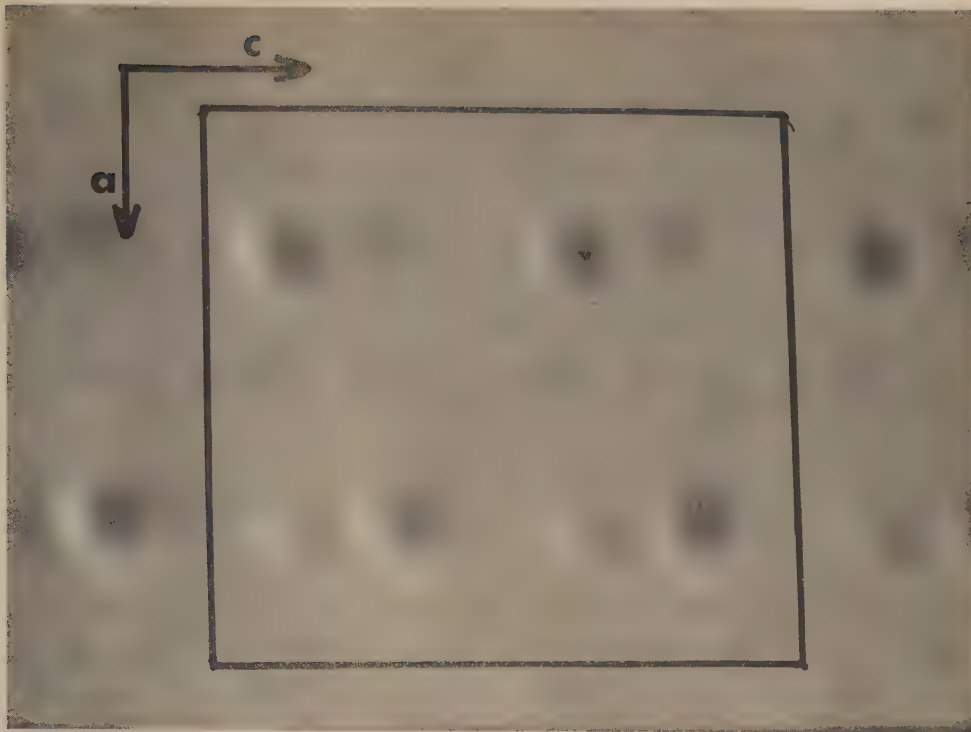
Cliché A - Cristaux de $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ (Grossissement : 20)

Cliché C - $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$: Projection de la fonction de Patterson sur le plan X Y O

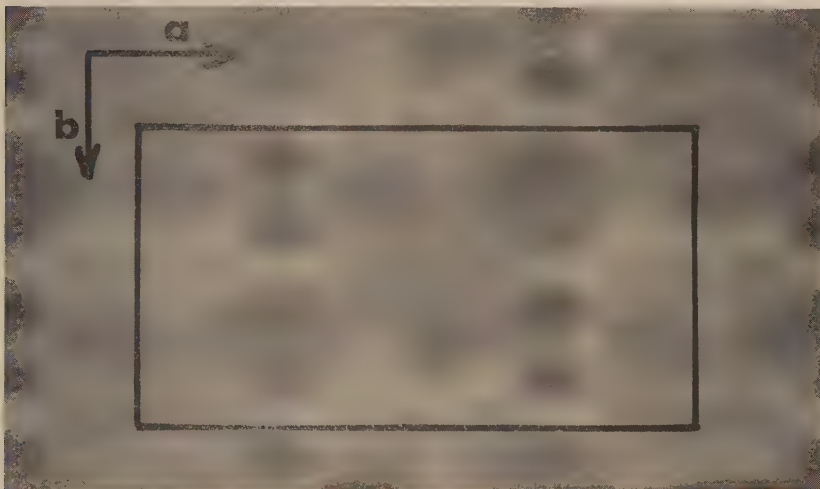


Cliché B - $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$: Projection de la fonction de Patterson sur le plan O Y Z





Cliché D - $\text{Na Ga (NH}_2)_4$: Projection de la densité électronique sur le plan X O Z



Cliché E - $\text{Na Ga (NH}_2)_4$: Projection de la densité électronique sur le plan X Y O



Cliché F - Cristaux de $\text{Na}_2 \text{Ga (NH}_2)_5$ (Grossissement : 20)

Tous les atomes sont alors en position générale 4 (e). La coordinence tétraédrique est à priori la plus vraisemblable pour le gallium. Le rapport des rayons ioniques ($R_{\text{Ga}^{+++}} = 0,62$, $R_{\text{NH}_2^-} = 1,71$ d'après E. LAMBERT et V.M. GOLDSCHMIDT (15)) est égal à 0,36, inférieur à la valeur critique de passage à la coordinence octaédrique (0,414).

Par ailleurs, dans le nitrure Ga N, le gallium est entouré tétraédriquement par l'azote. Enfin, l'isotypie est probable en fonction de l'analogie des paramètres et de l'identité de groupes spatiaux avec $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$. Or dans $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$, $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$, le polyèdre anionique est un tétraèdre $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$: il est vraisemblable que le dérivé du sodium conserve ce caractère.

Une convergence est rapidement constatée dans le cas de calculs menés à partir de ces hypothèses.

Le tableau II rend compte des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes obtenus. Le facteur de reliabilité vaut alors 9 %. L'introduction des facteurs de température anisotropes l'abaisse à 6,7 % : les coordonnées atomiques qui en résultent, légèrement différentes des précédentes, et les valeurs des différents coefficients d'agitation thermique anisotropes β_{ij} , sont regroupés dans le même tableau.

- TABLEAU II -

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation isotropes et anisotropes
dans $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$.

1°) - Résultats obtenus avec les facteurs d'agitation isotropes.

Atome	X	$\sigma(X)$	Y	$\sigma(Y)$	Z	$\sigma(Z)$	B
Na	0.763	0.003	0.143	0.002	0.181	0.001	3.05
Al	0.2540	0.0008	0.1357	0.0007	0.1579	0.0003	2.22
N ₁	0.486	0.005	0.257	0.005	0.108	0.002	2.80
N ₂	0.225	"	0.248	"	0.296	"	2.80
N ₃	0.054	"	0.237	"	0.088	"	2.40
N ₄	0.731	"	0.327	"	0.353	"	1.70

2°) - Résultats obtenus avec les facteurs d'agitation anisotropes avant l'introduction des atomes d'hydrogène.

Atome	X	$\sigma(X)$	Y	$\sigma(Y)$	Z	$\sigma(Z)$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na ₁	0,764	0,003	0,143	0,003	0,181	0,002	0,0014	0,0167	0,0046	0,0004	-0,0006	-0,0001
Ga ₁	0,2550	0,0008	0,1367	0,0007	0,1580	0,0003	-0,0015	0,0136	0,0030	0,0	-0,0004	0,0004
N ₁	0,494	0,003	0,258	0,003	0,107	0,001	-0,0060	0,0256	0,0045	-0,0077	0,0006	0,0035
N ₂	0,220	0,003	0,244	0,003	0,299	0,001	0,0049	0,0218	0,0048	-0,0034	0,0012	-0,0066
N ₃	0,053	0,002	0,240	0,003	0,088	0,001	-0,0145	0,0275	0,0052	0,0025	-0,0017	-0,0005
N ₄	0,735	0,003	0,328	0,002	0,353	0,001	-0,0011	0,0187	0,0033	0,0026	-0,0009	-0,0025

3°) - Résultats obtenus en considérant les atomes d'hydrogène.

Atome	X	$\sigma(X)$	Y	$\sigma(Y)$	Z	$\sigma(Z)$	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na	0,763	0,003	0,144	0,003	0,180	0,001	-	-0,0130	0,0171	0,0046	0,0002	-0,0008	0,0007
Ga	0,2550	0,0008	0,1359	0,0007	0,1579	0,0003	-	-0,0139	0,0120	0,0028	0,0000	-0,0003	0,0002
N ₁	0,494	0,003	0,257	0,003	0,109	0,001	-	-0,0128	0,0225	0,0059	-0,0087	0,0022	0,0021
N ₂	0,219	"	0,243	"	0,298	"	-	0,0027	0,0208	0,0042	-0,0045	0,0018	-0,0060
N ₃	0,053	"	0,240	"	0,089	"	-	-0,0192	0,0266	0,0053	0,0031	-0,0040	-0,0000
N ₄	0,734	"	0,330	"	0,352	"	-	-0,0080	0,0171	0,0040	0,0048	-0,0003	0,0002
H ₁	0,23	0,03	0,32	0,04	0,86	0,01	3,32						
H ₂	0,19	"	0,13	"	0,82	"	"						
H ₃	0,02	"	0,13	"	0,57	"	"						
H ₄	0,06	"	0,35	"	0,51	"	"						
H ₅	0,30	"	0,71	"	0,58	"	"						
H ₆	0,10	"	0,71	"	0,64	"	"						
H ₇	0,58	"	0,05	"	0,59	"	"						
H ₈	0,56	"	0,28	"	0,53	"	"						

2°) — Cas du dérivé de l'aluminium :

391 réflexions indépendantes non nulles ont été prises en considération. La difficulté d'interprétation des projections des fonctions de Patterson, liée au fait que Na^+ et Al^{+++} sont isoélectroniques, a pu être contournée grâce à l'isotypie probable de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$. Nous avons tenté directement un affinement sur la base des résultats obtenus dans le cas précédent. Le calcul converge rapidement et au bout de six cycles, le facteur de reliabilité atteint la valeur de 11 % (tableau III). L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotropes l'abaisse à 6,3 %. Le tableau III donne les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation anisotropes.

3°) — Essai d'introduction des atomes d'hydrogène :

La bonne valeur obtenue pour le facteur de confiance suggérerait de tenter une introduction des atomes d'hydrogène. Il est certain que nous touchons là aux limites de validité d'emploi de la méthode. Cependant $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$, qui ne présente aucun atome lourd et comporte par ailleurs 8 atomes d'hydrogène par groupement formulaire, représente un cas très favorable, comparable à ceux de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ et $\text{Ca Al}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$ (13, 16) qui ont donné de bons résultats.

— TABLEAU III —

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation isotropes et anisotropes
dans $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$.

1°) — Résultats obtenus avec les facteurs d'agitation isotropes.

Atome	X	$\sigma(X)$	Y	$\sigma(Y)$	Z	$\sigma(Z)$	B
Na	0,7269	0,001	0,160	0,001	0,1914	0,0005	2,89
Al	0,2374	0,0006	0,149	0,001	0,1549	0,0003	1,77
N ₁	0,431	0,002	0,246	0,003	0,085	0,001	2,50
N ₂	0,282	"	0,249	"	0,287	"	2,70
N ₃	0,008	"	0,264	"	0,111	"	2,70
N ₄	0,769	"	0,348	"	0,361	"	2,50

2°) — Résultats obtenus avec les facteurs d'agitation anisotropes avant l'introduction des atomes d'hydrogène.

Atome	X	$\sigma(X)$	Y	$\sigma(Y)$	Z	$\sigma(Z)$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na ₁	0,7272	0,0005	0,1606	0,0001	0,1911	0,0003	0,0123	0,0277	0,0053	-0,0005	0,00	0,0011
Al ₁	0,2375	0,0003	0,1490	0,0007	0,1549	0,0002	0,0068	0,0153	0,0034	-0,0002	0,0002	0,0012
N ₁	0,436	0,001	0,246	0,002	0,0867	0,0007	0,0071	0,0256	0,0064	-0,0007	0,0022	0,0013
N ₂	0,283	0,001	0,251	0,002	0,2875	0,0007	0,0175	0,0083	0,0043	-0,0037	-0,0004	0,0003
N ₃	0,010	0,001	0,261	0,002	0,1108	0,0007	0,0059	0,0287	0,0073	0,0025	0,0004	0,0035
N ₄	0,769	0,001	0,347	0,002	0,3588	0,0007	0,0138	0,0057	0,0046	0,0012	0,0003	0,0002

3°) — Résultats obtenus en considérant les atomes d'hydrogène.

Atome	X	$\sigma(X)$	Y	$\sigma(Y)$	Z	$\sigma(Z)$	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na	0,7275	0,0005	0,1604	0,0001	0,1913	0,0003	—	0,0113	0,0277	0,0053	-0,0000	-0,0001	0,0009
Al	0,2374	0,0003	0,1483	0,0007	0,1550	0,0002	—	0,0061	0,0206	0,0033	-0,0002	0,0002	0,0011
N ₁	0,437	0,001	0,250	0,002	0,0861	0,0007	—	0,0069	0,0228	0,0067	-0,0014	0,0017	0,0004
N ₂	0,282	0,001	0,249	"	0,2865	"	—	0,0180	0,0058	0,0040	-0,0029	-0,0007	0,0007
N ₃	0,010	"	0,261	"	0,1125	"	—	0,0057	0,0272	0,0082	0,0005	0,0001	0,0044
N ₄	0,769	"	0,350	"	0,3578	"	—	0,0127	0,0040	0,0047	0,0042	0,0005	0,0021
H ₁	0,25	0,01	0,34	0,02	0,83	0,01	3,43						
H ₂	0,27	"	0,12	"	0,80	"	"						
H ₃	0,99	"	0,14	"	0,58	"	"						
H ₄	0,94	"	0,36	"	0,57	"	"						
H ₅	0,26	"	0,70	"	0,56	"	"						
H ₆	0,19	"	0,74	"	0,62	"	"						
H ₇	0,43	"	0,36	"	0,53	"	"						
H ₈ *	0,48	"	0,26	"	0,61	"	"						

* atome d'hydrogène n'ayant pu être affiné.

Le calcul d'affinement est conduit en fixant le facteur d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène : $3,5 \text{ (\AA}^2\text{)}$. Lorsque le facteur de reliabilité a atteint son minimum, les atomes d'hydrogène sont largement écartés de leur position et le calcul est repris. On vérifie alors qu'ils reviennent à leur position d'origine. Les tableaux II et III donnent les coordonnées atomiques obtenues ainsi en fin d'affinement. Les facteurs de reliabilité prennent les valeurs finales de 5,3 % dans le cas de $\text{Na Al(NH}_2\text{)}_4$ et 6,2 % pour $\text{Na Ga(NH}_2\text{)}_4$.

Si la démarche suivie est logique et rigoureuse dans le contexte des méthodes cristallographiques mises en œuvre, il n'en reste pas moins vrai que cet essai d'introduction des atomes d'hydrogène n'est valable qu'à titre indicatif du fait de la précision des mesures et du faible facteur de diffusion de l'atome d'hydrogène. Outre l'intérêt de mener à son terme ultime une méthode physique, la tentative faite se justifiait cependant :

- à priori par l'absence d'atomes lourds dans l'un des dérivés,
- à posteriori par l'amélioration notable constatée pour les facteurs R et par la cohérence des angles et distances observés vis-à-vis des valeurs déjà établies par diverses méthodes dans des amidures.

Nous donnons ci-après une description des structures.

4°) – Description des structures :

Les structures peuvent être décrites sur la base de tétraèdres $[\text{Al(NH}_2\text{)}_4]^-$ et $[\text{Ga(NH}_2\text{)}_4]^-$ et d'ions Na^+ . Les figures 2 et 3 en rendent compte. Il apparaît clairement que le tétraèdre formé par les atomes d'azote autour de l'aluminium est déformé. Le tableau IV donne, pour chaque composé, les distances, les angles et les déviations standard correspondantes dans les tétraèdres $[\text{Al N}_4]$ et $[\text{Ga N}_4]$. L'examen de la structure du tétraamidoaluminate de sodium fait apparaître trois distances aluminium-azote (1,81 – 1,85 –

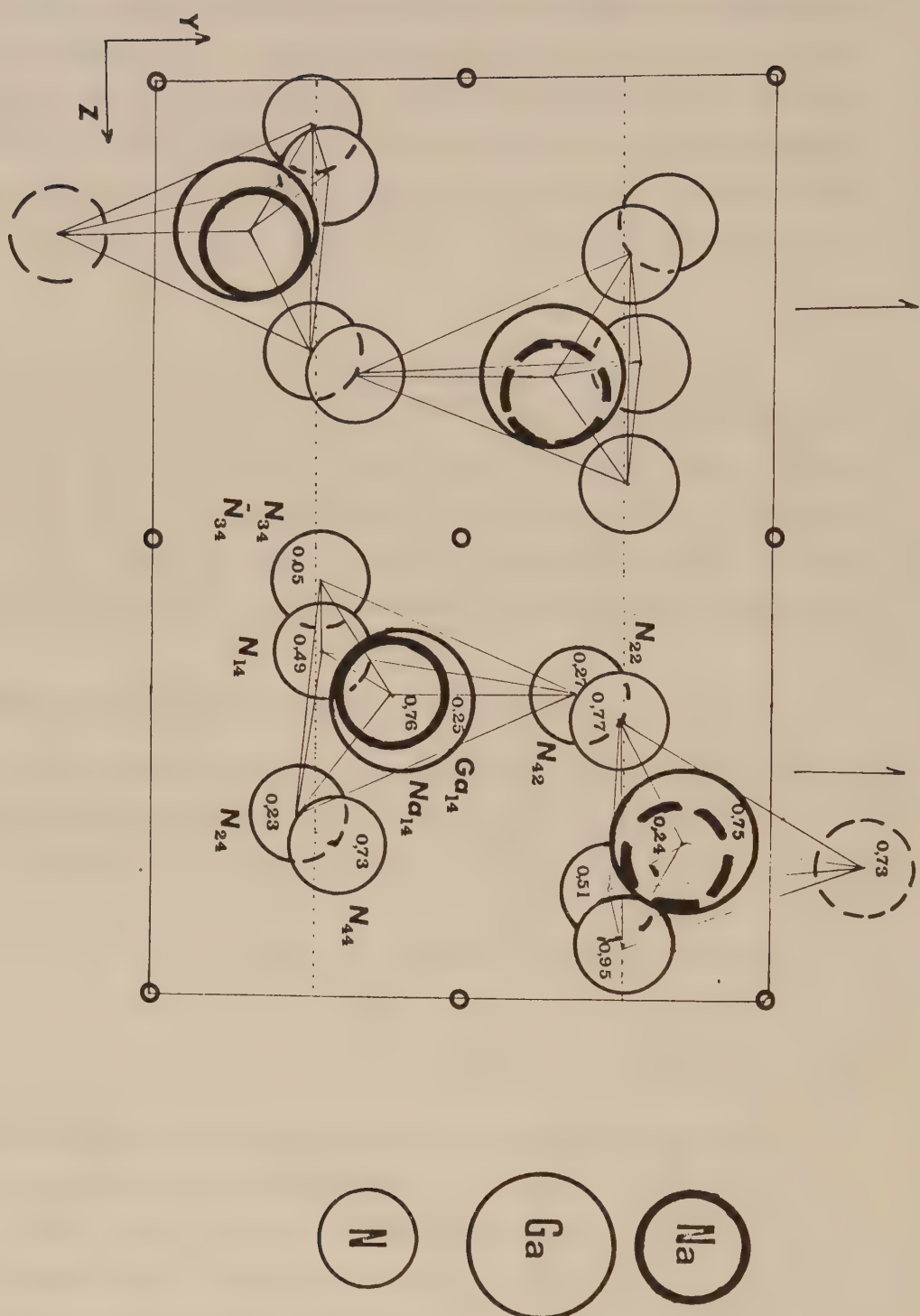


Fig. 2.— Projection de la structure de $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ sur le plan $0yz$.

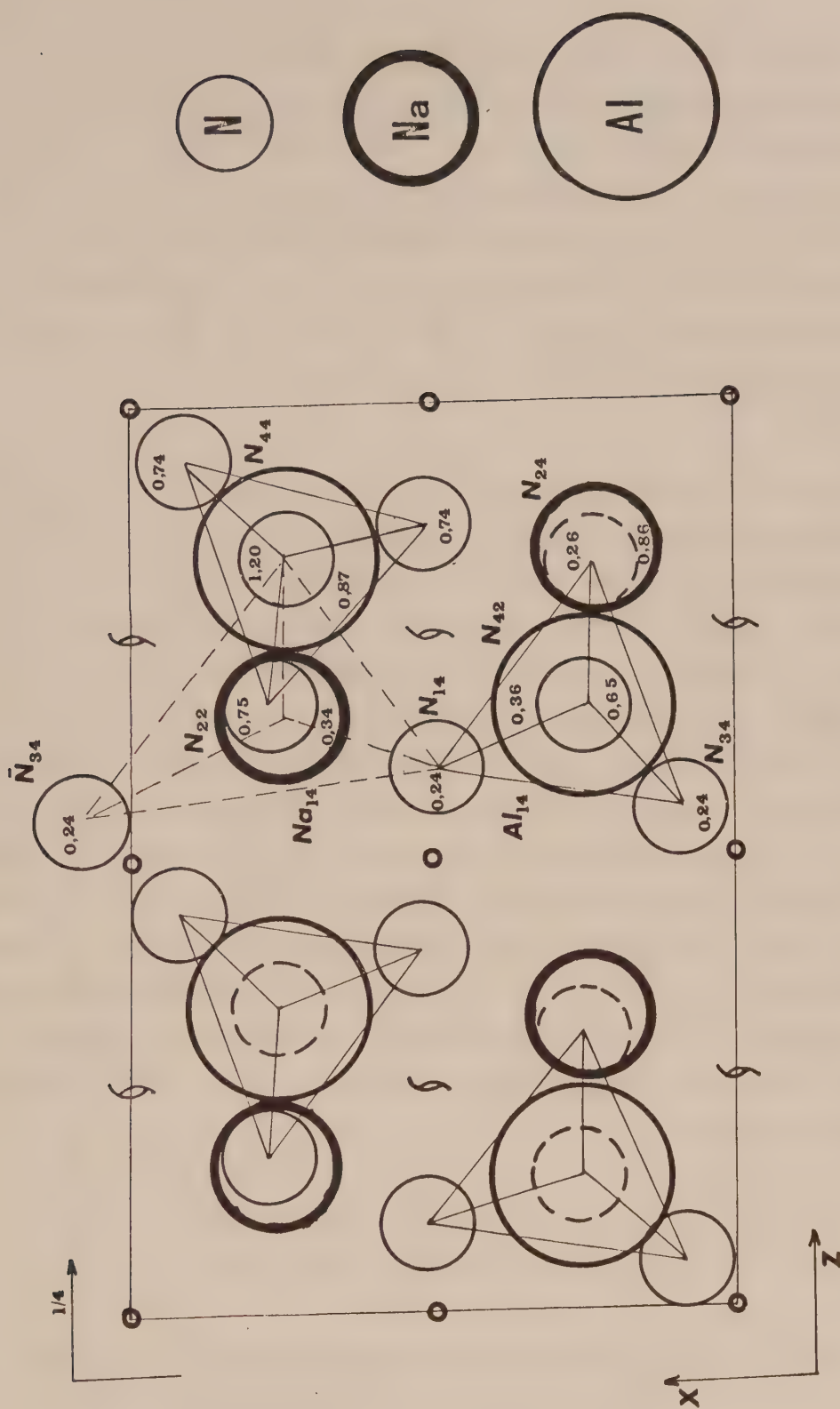


Fig. 3. — Projection de la structure de $Na Al(NH_2)_4$ sur le plan xOz .

1,88 Å). Compte tenu toutefois des déviations standard, ces trois valeurs proches pourraient correspondre à une distance unique. Il y a d'autre part trois angles azote-aluminium-azote (105° - 108° - 119°) différents. Le tétraamidogallate de sodium présente une déformation encore plus nette du tétraèdre $\left[\text{Ga} \text{N}_4 \right]$, par une forte distorsion d'angles et par de grands écarts sur les distances métal-azote. On trouve en effet les distances de liaison gallium-azote suivantes: (1,87 - 1,83 - 1,94 et 2,04 Å) et les angles azote-gallium-azote: (101° - 107° - 110° et 114°).

Si nous considérons la moyenne des distances aluminium-azote et gallium-azote, nous voyons qu'elles sont pratiquement égales à 1,85 Å pour le tétraamidoaluminate et égales à 1,92 Å pour le tétraamidogallate. Nous constatons qu'il existe un certain écart entre les distances observées et celles obtenues par l'addition pure et simple des rayons covalents (17) qui conduiraient à 1,98 Å aussi bien pour les dérivés de l'aluminium que pour ceux du gallium. V. SCHOMAKER et P.P. STEVENSON (18) ont suggéré que ces déviations résultent du caractère partiellement ionique des liaisons entre atomes différents. Ils ont proposé que le rayon d'un atome léger, par exemple l'atome d'azote, soit celui obtenu à partir de la molécule d'azote et que pour une distance métal-azote, on prenne la somme des rayons covalents $r_{\text{N}} + r_{\text{M}}$, corrigée d'un terme $-c|x_{\text{M}} - x_{\text{N}}|$ où, $|x_{\text{M}} - x_{\text{N}}|$ est la différence absolue de l'électronégativité entre les deux atomes et c un coefficient dépendant de la nature du métal. En nous appuyant sur les tables publiées par L. PAULING (17), nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} D(\text{Al} - \text{N}) &= 1,26 + 0,72 - 0,08 (3 - 1,5) = 1,86 \text{ Å} \\ D(\text{Ga} - \text{N}) &= 1,26 + 0,72 - 0,04 (3 - 1,5) = 1,92 \text{ Å} \end{aligned}$$

ce qui est en bon accord avec les distances observées et met en évidence le caractère partiellement ionique de la liaison métal-azote.

- TABLEAU IV -

Distances et angles dans les tétraèdres (AlN_4) et (GaN_4) des tétraamidoaluminate et gallate de sodium.

1°) - $NaAl(NH_2)_4$ -

Atomes	distances	déviations	Atomes	distances	déviations
$Al_{14} - N_{42}$	1.81	0.02	$N_{14} - N_{24}$	2.95	0.02
$Al_{14} - N_{34}$	1.85	0.02	$N_{14} - N_{34}$	3.17	0.03
$Al_{14} - N_{24}$	1.88	0.02	$N_{14} - N_{42}$	2.97	0.02
$Al_{14} - N_{14}$	1.84	0.03	$N_{24} - N_{34}$	2.93	0.03
			$N_{24} - N_{42}$	3.08	0.04
			$N_{34} - N_{42}$	2.98	0.04
			$N_{14} - Al_{14} - N_{24}$	105°	2°
			$N_{14} - Al_{14} - N_{34}$	115°	2°
			$N_{14} - Al_{14} - N_{42}$	109°	3°
			$N_{24} - Al_{14} - N_{34}$	104°	2°
			$N_{24} - Al_{14} - N_{42}$	116°	2°
			$N_{34} - Al_{14} - N_{42}$	107°	3°

2°) - $NaGa(NH_2)_4$ -

Atomes	distances	déviations	Atomes	distances	déviations
$Ga_{14} - N_{42}$	1.87	0.05	$N_{14} - N_{24}$	3.23	0.05
$Ga_{14} - N_{34}$	1.83	0.04	$N_{14} - N_{34}$	3.27	0.07
$Ga_{14} - N_{24}$	1.94	0.02	$N_{14} - N_{42}$	3.16	0.07
$Ga_{14} - N_{14}$	2.04	0.05	$N_{24} - N_{34}$	2.91	0.04
			$N_{24} - N_{42}$	3.20	0.06
			$N_{34} - N_{42}$	3.04	0.07
			$N_{14} - Ga_{14} - N_{24}$	108°	2°
			$N_{14} - Ga_{14} - N_{34}$	115°	2°
			$N_{14} - Ga_{14} - N_{42}$	107°	3°
			$N_{24} - Ga_{14} - N_{34}$	101°	2°
			$N_{24} - Ga_{14} - N_{42}$	113°	2°
			$N_{34} - Ga_{14} - N_{42}$	110°	3°

- TABLEAU V -

Coordinnence de l'atome de sodium dans les tétraamidoaluminate et gallate de sodium.

1°) - Na Al((NH₂)₄ -

<u>Atomes</u>	<u>distances</u>	<u>déviations</u>	<u>Atomes</u>	<u>distances</u>	<u>déviations</u>	<u>Atomes</u>	<u>angles</u>	<u>déviations</u>
Na ₁₄ - N ₃₄	2.48	0.02	N ₁₄ - N ₄₄	4.23	0.02	N ₁₄ - Na ₁₄ - N ₄₄	116°	2°
Na ₁₄ - N ₁₄	2.45	0.02	N ₁₄ - N ₂₂	3.97	0.02	N ₁₄ - Na ₁₄ - N ₂₂	104°	3°
			N ₁₄ - N ₃₄	4.19	0.03	N ₁₄ - Na ₁₄ - N ₃₄	115°	2°
Na ₁₄ - N ₂₂	2.51	0.02	N ₂₂ - N ₄₄	4.11	0.02	N ₂₂ - Na ₁₄ - N ₄₄	111°	3°
			N ₃₄ - N ₄₄	3.83	0.02	N ₃₄ - Na ₁₄ - N ₄₄	102°	2°
Na ₁₄ - N ₄₄	2.52	0.03	N ₃₄ - N ₂₂	4.04	0.03	N ₃₄ - Na ₁₄ - N ₂₂	109°	3°

2°) - Na Ga((NH₂)₄ -

<u>Atomes</u>	<u>distances</u>	<u>déviations</u>	<u>Atomes</u>	<u>distances</u>	<u>déviations</u>	<u>Atomes</u>	<u>angles</u>	<u>déviations</u>
Na ₁₄ - N ₃₄	2.56	0.06	N ₁₄ - N ₄₄	3.56	0.03	N ₁₄ - Na ₁₄ - N ₄₄	96°	3°
Na ₁₄ - N ₁₄	2.27	0.04	N ₁₄ - N ₂₂	3.95	0.04	N ₁₄ - Na ₁₄ - N ₂₂	113°	2°
			N ₁₄ - N ₃₄	4.17	0.05	N ₁₄ - Na ₁₄ - N ₃₄	119°	3°
Na ₁₄ - N ₂₂	2.47	0.05	N ₂₂ - N ₄₄	4.09	0.04	N ₂₂ - Na ₁₄ - N ₄₄	111°	2°
			N ₃₄ - N ₄₄	4.24	0.04	N ₃₄ - Na ₁₄ - N ₄₄	114°	3°
Na ₁₄ - N ₄₄	2.50	0.04	N ₃₄ - N ₂₂	3.95	0.06	N ₃₄ - Na ₁₄ - N ₂₂	104°	3°

Avant l'introduction des facteurs de température anisotropes, l'examen du facteur de température isotrope montre que l'ion alcalin possède un fort coefficient d'agitation thermique. La comparaison avec ceux des autres éléments de la structure est à cet égard révélatrice :

$$\begin{array}{lll} \text{Na Al(NH}_2)_4 : B_{\text{Na}} = 2,89 \text{ \AA}^2 & B_{\text{Al}} = 1,77 \text{ \AA}^2 & B_{\text{N}} = 2,60 \text{ \AA}^2 \\ \text{Na Ga(NH}_2)_4 : B_{\text{Na}} = 3,05 \text{ \AA}^2 & B_{\text{Ga}} = 2,22 \text{ \AA}^2 & B_{\text{N}} = 2,41 \text{ \AA}^2. \end{array}$$

Ceci semble indiquer que l'ensemble des groupements $[\text{Ga(NH}_2)_4]^-$ ou $[\text{Al(NH}_2)_4]^-$ forme un squelette relativement rigide, déterminant des cavités, à l'intérieur desquelles les ions sodium possèdent une certaine agitation. Ceci peut être lié à la géométrie des groupements anioniques complexes et au fait que ces composés sont à 20°C, température d'étude très près de leur point de décomposition thermique ($\sim 60^\circ\text{C}$). L'inégalité des distances sodium-azote peut expliquer également l'agitation des atomes de sodium qui tendraient ainsi à posséder une distance d'équilibre.

Dans ces composés, les atomes de sodium ont la coordinence quatre avec les distances moyennes sodium-azote de 2,48 et 2,37 Å. Les tableaux IV et V donnent pour chaque composé les distances, les angles et les déviations standard correspondantes pour l'environnement du sodium. La figure 2 rend compte de l'arrangement tétraédrique des atomes d'azote autour des atomes de gallium, d'aluminium et de sodium. On peut aussi décrire d'une façon originale ces structures comme étant un empilement de groupements $(\text{NH}_2)^-$ en strates parallèles et équidistantes, perpendiculaires à l'axe binaire (fig. 3). Cet empilement fait apparaître des sites tétraédriques assez semblables, dans lesquels sont localisés les atomes de sodium et de gallium.

Les figures 4 et 5 représentent dans l'espace les formes et les directions des ellipsoïdes de vibration thermique. Outre la forte agitation du sodium déjà mentionnée, on peut remarquer que le grand axe des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes d'azote s'oriente perpendiculairement à l'axe

de la liaison métal-azote. On remarque aussi que l'un des atomes d'azote possède un ellipsoïde ayant deux axes équivalents dont l'un est dirigé vers la liaison, tandis que l'autre lui est perpendiculaire. Dans le cas du gallium, on note une faible anisotropie des ellipsoïdes de vibration des atomes de gallium, de sodium et des atomes d'azote.

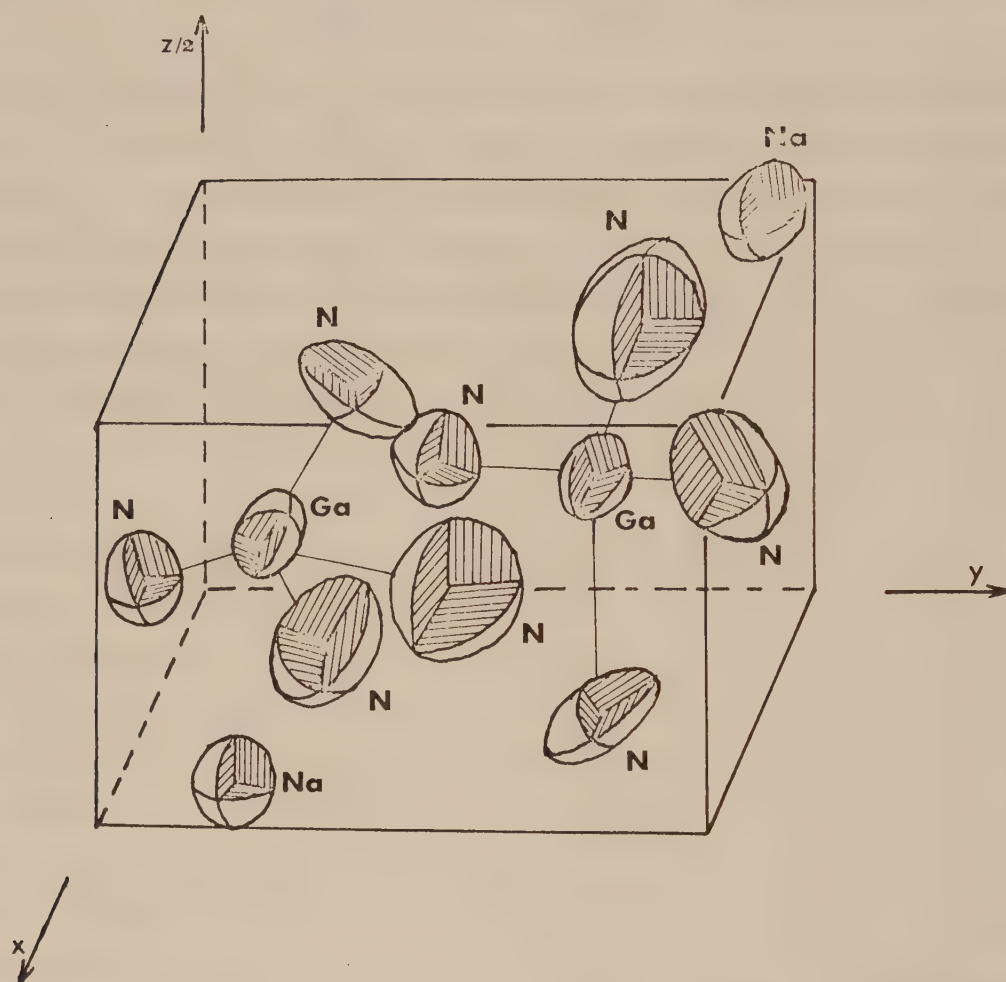


Fig. 4.— $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ — Ellipsoïdes de vibration thermique.

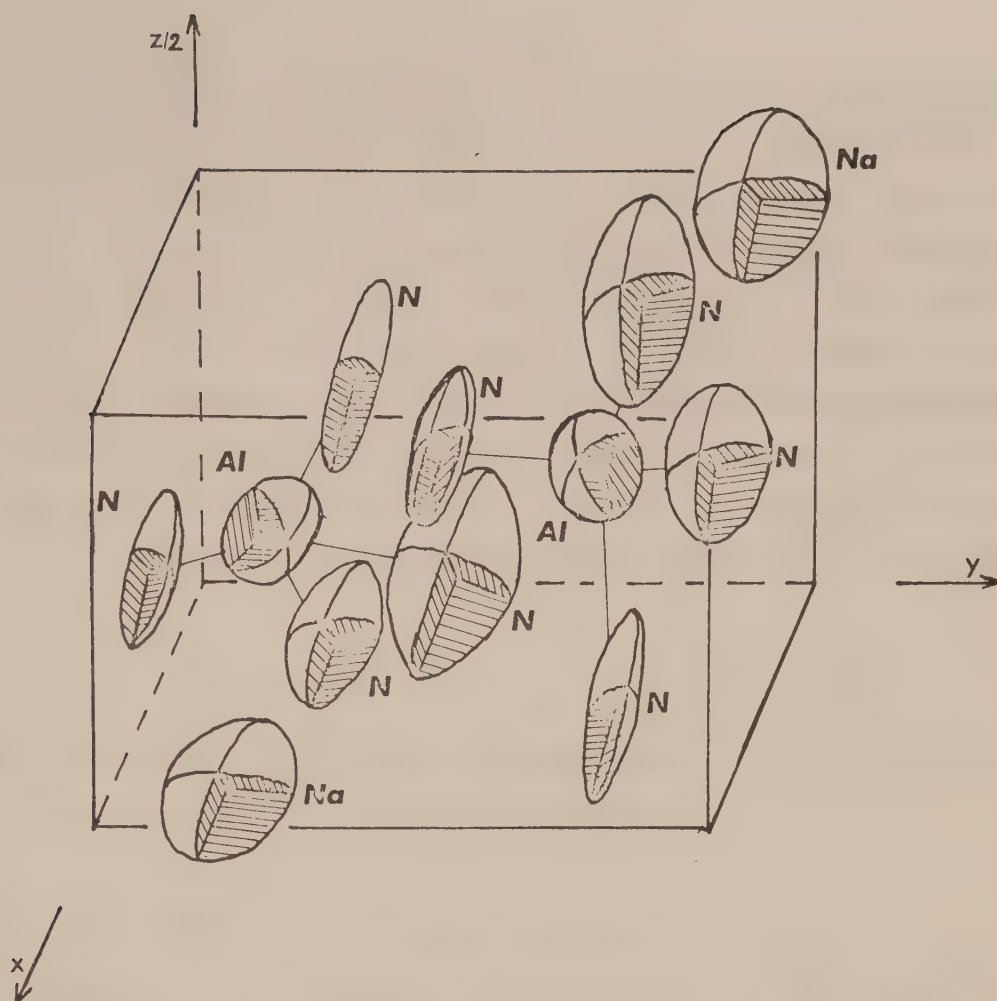


Fig. 5.— $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ — Ellipsoïdes de vibration thermique.

Tous les calculs d'affinement ont conduit à des distances azote-hydrogène et des angles hydrogène-azote-hydrogène compatibles avec les résultats attendus. Les moyennes des distances azote-hydrogène ($0,95 \text{ \AA}$) et des angles (96°), effectuées sur l'ensemble des résultats, sont en bon accord avec les résultats obtenus pour l'amidure de magnésium (13) et l'amidoberyllate de potassium (14) et pour les amidoaluminates de potassium et de calcium. Les distances azote-azote et azote-hydrogène excluent toutes liaisons "hydrogène". Dans un même groupement tétraédrique, il est intéressant de remarquer que les groupements $\text{Al ou Ga} - \text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ sont sensiblement plans et que la droite passant par l'axe aluminium-azote ou gallium-azote est bissectrice de l'angle

hydrogène-azote-hydrogène. Ceci est d'autant mieux vérifié que les positions se sont bien affinées. Le manque de précision sur les positions des atomes d'hydrogène ne nous autorise pas à déterminer la symétrie du groupement (NH_2) dans ces structures. Les résultats différents figurent dans le tableau VI. On peut remarquer que dans le cas du gallium, sa faible anisotropie pourrait expliquer les spectres Raman et I.R. qui laissent entrevoir une orientation au hasard des groupements $[\text{NH}_2]$. Il est bien évident que seule une étude par diffraction de neutron permettrait de mettre en évidence les positions des atomes d'hydrogène et de vérifier s'ils sont localisés ou s'ils peuvent effectuer une certaine rotation autour des liaisons gallium-azote.

V – CONCLUSION : SYSTEMATIQUE STRUCTURALE DANS LES SERIES DES AMIDOALUMINATES ET AMIDO GALLATES.

Tous les édifices étudiés sont construits à partir de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ ou $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ et d'ions alcalins ou alcalinoterreux. Le résultat le plus important nous semble concerner la remarquable unité présentée par la série des amidoaluminates alcalins et alcalinoterreux. L'amidoaluminate de césium joue au sein de l'ensemble un rôle privilégié. Il présente l'état le plus symétrique, ce qui n'est guère surprenant d'ailleurs, les ions Cs^+ étant les plus gros. La structure de $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$ peut être ainsi très simplement décrite en envisageant selon la direction $[0\ 0\ 1]$ des files de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ alternant avec des rangées d'ions Cs^+ . Au sein des tétraèdres, les quatre distances $\text{Al} - \text{N}$ sont égales ($1,84\ \text{\AA}$). A partir de $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$, les autres types structuraux peuvent s'interpréter sur la base de deux possibilités d'évolution :

– Dans la série des amidoaluminates alcalins, des dissymétries locales marquées se manifestent lorsque la taille de l'alcalin diminue. C'est ainsi que, si l'on peut encore reconnaître des files de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ et d'ions K^+ dans $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ forme α , les tétraèdres sont désormais défor-

- TABLEAU VI -

Distances et angles du groupement (NH₂) dans les tétraamidoaluminate et gallate de sodium.

1°) - NaAl(NH₂)₄ -

Atomes	distances	déviations	Atomes	angles	déviations
N ₁₄ - H ₇₁	1.0	0.3	Al ₁₄ - N ₁₄ - H ₇₁	98°	2°
N ₁₄ - H ₈₁	0.4	0.4	Al ₁₄ - N ₁₄ - H ₈₁	-	
H ₇₁ - H ₈₁	1.3	0.3	H ₇₁ - N ₁₄ - H ₈₁	116°	2°
N ₃₄ - H ₃₁	0.7	0.3	Al ₁₄ - N ₃₄ - H ₃₁	140°	2°
N ₃₄ - H ₄₁	1.0	0.4	Al ₁₄ - N ₃₄ - H ₄₁	110°	3°
H ₃₁ - H ₄₁	1.4	0.3	H ₃₁ - N ₃₄ - H ₄₁	100°	3°
N ₂₄ - H ₁₁	0.8	0.4	Al ₁₄ - N ₂₄ - H ₁₁	113°	3°
N ₂₄ - H ₂₁	0.8	0.4	Al ₁₄ - N ₂₄ - H ₂₁	120°	2°
H ₁₁ - H ₂₁	1.4	0.3	H ₁₁ - N ₂₄ - H ₂₁	116°	3°
N ₄₂ - H ₅₁	1.2	0.3	Al ₁₄ - N ₄₂ - H ₅₁	110°	3°
N ₄₂ - H ₆₁	0.7	0.4	Al ₁₄ - N ₄₂ - H ₆₁	148°	3°
H ₅₁ - H ₆₁	1.0	0.3	H ₅₁ - N ₄₂ - H ₆₁	60°	2°

2°) - NaGa(NH₂)₄ -

Atomes	distances	déviations	Atomes	angles	déviations
N ₁₄ - H ₇₁	1.4	0.6	Ga ₁₄ - N ₁₄ - H ₇₁	141°	2°
N ₁₄ - H ₈₁	1.2	0.6	Ga ₁₄ - N ₁₄ - H ₈₁	126°	3°
H ₇₁ - H ₈₁	1.6	0.6	H ₇₁ - N ₁₄ - H ₈₁	78°	2°
N ₃₄ - H ₃₁	0.9	0.6	Ga ₁₄ - N ₃₄ - H ₄₁	132°	3°
N ₃₄ - H ₄₁	1.1	0.4	Ga ₁₄ - N ₃₄ - H ₄₁	101°	2°
H ₃₁ - H ₄₁	1.6	0.8	H ₃₁ - N ₃₄ - H ₄₁	102°	2°
N ₂₄ - H ₁₁	0.9	0.4	Ga ₁₄ - N ₂₄ - H ₁₁	132°	4°
N ₂₄ - H ₂₁	0.9	0.6	Ga ₁₄ - N ₂₄ - H ₂₁	131°	4°
H ₁₁ - H ₂₁	1.3	0.8	H ₁₁ - N ₂₄ - H ₂₁	96°	2°
N ₄₂ - H ₅₁	1.2	0.6	Ga ₁₄ - N ₄₂ - H ₅₁	109°	2°
N ₄₂ - H ₆₁	1.0	0.4	Ga ₁₄ - N ₄₂ - H ₆₁	99°	2°
H ₅₁ - H ₆₁	1.7	0.6	H ₅₁ - N ₄₂ - H ₆₁	100°	3°

més : dans ce cas précis, on trouve deux distances Al - N à $1,83 \text{ \AA}$ et deux autres à $1,89 \text{ \AA}$. Les spectres infrarouge étudiés antérieurement par R. BREC (19) militent en faveur de déformations encore plus accentuées dans $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$.

$\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ forme β (20) peut s'interpréter comme une forme désordonnée de la variété α . Il n'y a plus de files régulières de tétraèdres. Par ailleurs, les dissymétries du tétraèdre sont plus marquées que dans la variété α . On note en effet les distances Al - N suivantes : une de $1,83 \text{ \AA}$, deux de $1,86 \text{ \AA}$ et une de $1,91 \text{ \AA}$.

— Dans la série des amidoaluminates alcalinoterreux (21), un sur deux des sites du césium est occupé. Ce mode structural établi sur la base de recouvrements entre spectres infrarouge d'une part, reconnaissance d'un type de surstructure pour $\text{Sr Al}_2(\text{NH}_2)_8$ d'autre part, s'est trouvé confirmé par l'étude cristallographique de $\text{Ca Al}_2(\text{NH}_2)_8, \text{NH}_3$. Dans ce cas, le calcium occupe effectivement un sur deux des sites du césium. L'autre position est prise par l'ammoniac. Il est à peu près certain d'ailleurs que la molécule NH_3 admet la ligne Ca - N comme axe d'ordre trois et que les trois atomes d'hydrogène tournent autour de cet axe.

Les groupements (NH_3) ne sont pas équidistants des deux ions Ca^{++} voisins. Chaque calcium a une molécule NH_3 proche ($\text{Ca} - \text{N} = 2,60 \text{ \AA}$) et une molécule NH_3 lointaine ($\text{Ca} - \text{N} = 7,40 \text{ \AA}$). Ceci est en accord avec l'hypothèse de l'orientation du groupe ponctuel C_{3v} de NH_3 , de façon à ce que l'axe C_3 coïncide avec les rangées $\text{Ca}^{++} \dots \text{NH}_3 \dots \text{Ca}^{++}$. Les répulsions entre Ca^{++} et les trois atomes d'hydrogène de la molécule lointaine tendent à accroître la distance de ce côté, alors que le calcium exerce son pouvoir polarisant vis-à-vis du doublet non partagé de l'azote du groupement $[\text{NH}_3]$ proche (fig. 6)

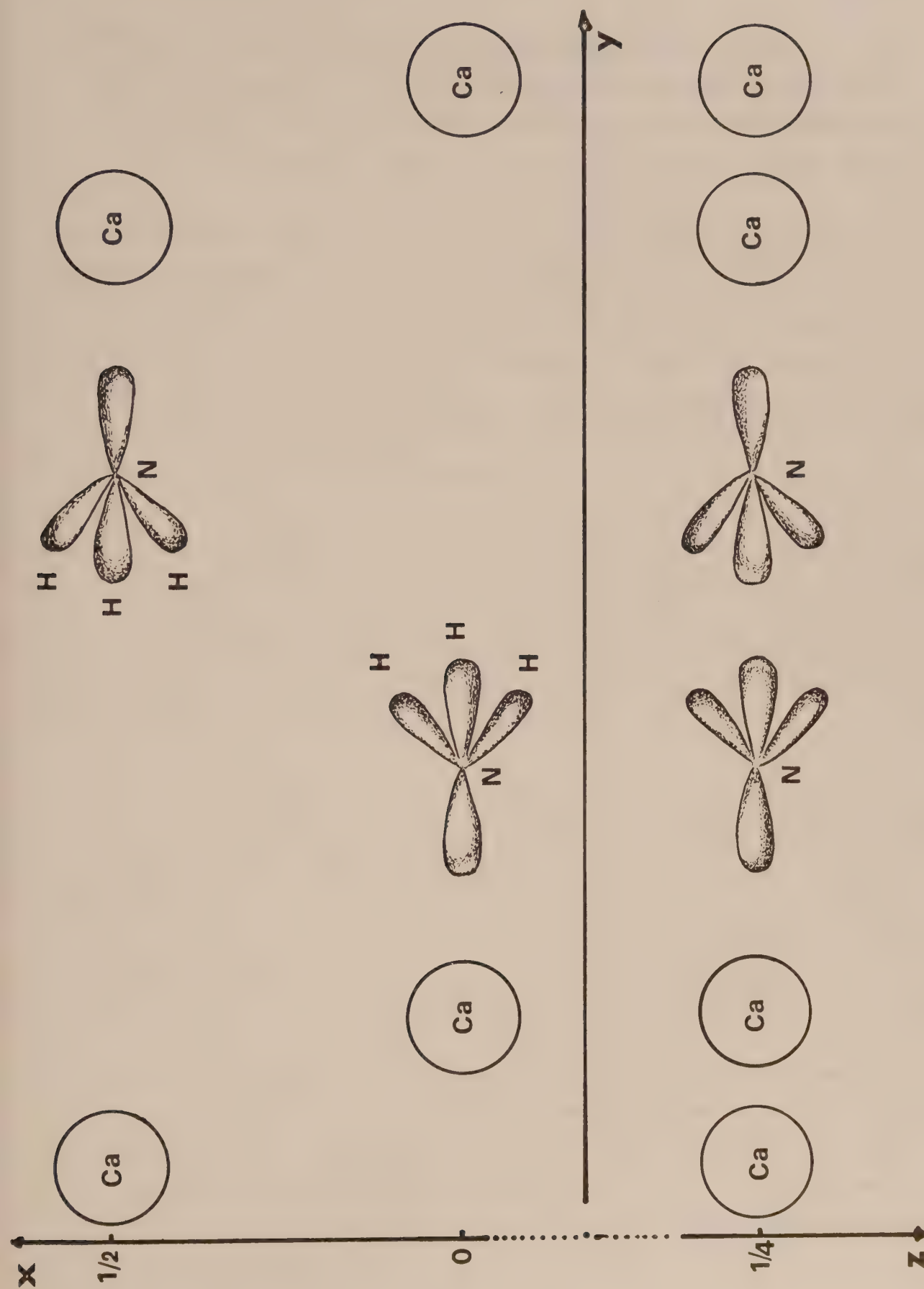


Fig. 6.— Orientation des groupements NH_3 dans $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$.

Le pouvoir polarisant plus grand du calcium par rapport au strontium et au baryum peut expliquer l'obtention d'un dérivé $MAl_2(NH_2)_8, NH_3$ uniquement dans ce cas. La taille plus faible de l'ion Ca^{++} milite dans le même sens.

Dans les édifices étudiés, il est difficile de définir clairement la coordination de l'alcalin. Les distances alcalin-azote sont en général assez grandes et inégales. L'observation de cet environnement lâche n'est cependant pas sans intérêt. Il se traduira vraisemblablement par une influence atténuée de l'alcalin sur l'évolution des constantes de force N - H dans une série donnée.

■■■■■■■■

CHAPITRE II

ETUDE VIBRATIONNELLE PAR SPECTROMETRIES INFRAROUGE ET RAMAN

A – ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DE L'AMIDOALUMINATE DE SODIUM $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ –

Nous avons rassemblé dans ce chapitre l'ensemble des résultats obtenus dans le domaine des spectrométries infrarouge et Raman. Ce faisant, nous avons voulu éviter une répétition des données et une dispersion des résultats. Toutefois, il est évident que nous avons utilisé la spectrométrie infrarouge dans des buts différents et selon des optiques très différentes, en fonction de l'état d'avancement de notre travail.

En premier lieu, si l'on se réfère aux résultats de l'analyse chimique, les deux formules équivalentes $\text{NaM}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{M}(\text{NH}_2)_2 \text{NH Na}, \text{NH}_3$, ($\text{M} = \text{Al}$ ou Ga), sont également possibles. Un enregistrement des spectres d'absorption infrarouge, réalisé avant l'étude structurale par diffraction X permet immédiatement de préciser la nature des groupements azotés et de retenir la formulation $\text{NaM}(\text{NH}_2)_4$. Les spectres conduisent par ailleurs à envisager un certain nombre d'hypothèses quant aux coordinences respectives de l'aluminium et du gallium, ce qui peut faciliter grandement les études structurales par diffraction X. A l'inverse, la structure étant déterminée par diffraction X, il est possible de donner une interprétation plus rigoureuse des spectres d'absorption infrarouge, d'effectuer des calculs de constantes de force et d'en déduire éventuellement un certain nombre de conclusions sur la nature de la liaison métal-azote.

I — ENREGISTREMENT DES SPECTRES .

Les mesures ont été effectuées à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 521 et 225. Le domaine exploré s'étend de 4000 à 200 cm^{-1} . Les spectres ont été établis à partir de suspensions de nos produits dans le fluo-rolube ou le nujol. Une cellule étanche permettait d'opérer à l'abri de l'humidité atmosphérique. Les faces étaient en chlorure de sodium pour la région comprise entre 4000 et 800 cm^{-1} , en bromiodure de thallium entre 900 et 300 cm^{-1} et en "polythène" entre 400 et 200 cm^{-1} .

Les mesures ont été effectuées pour chaque dérivé à la température ordinaire et aussi à 90 K à l'aide d'une cellule étudiée pour la basse température (22). Nous avons opéré également sur des produits partiellement ou totalement deutériés.

Les produits deutériés et partiellement deutériés ont été élaborés selon la méthode générale décrite au chapitre I, mais en mettant en œuvre respectivement l'ammoniac lourd ND_3 et l'ammoniac deutérié à environ 50 %.

La préparation de ND_3 est basée sur l'action de l'eau lourde sur le nitrure de magnésium.



La mise en œuvre de ce procédé est délicate. Nous avons utilisé une unité de préparation mise au point par P. BOUCLIER et J. PORTIER (23).

II — REGION ALLANT DE 4000 à 2000 cm^{-1} .

La reconnaissance de groupements $[\text{NH}]^{2-}$, $[\text{NH}_2]^-$ ou $[\text{NH}_3]$ par spectrométrie infrarouge est désormais classique. Elle est aisée car ces trois

arrangements atomiques présentent des spectres qui diffèrent par le nombre des bandes d'absorption et par la position de ces bandes dans l'échelle des fréquences. Pour chaque groupement, de nombreux travaux antérieurs ont fixé les caractéristiques du spectre attendu (24) (25).

L'examen des spectres obtenus à partir de nos produits ne laisse aucun doute : seules se manifestent des bandes attribuables au groupement $[\text{NH}_2]^-$. Nous sommes bien en présence d'amidoaluminates. Le détail de l'attribution des bandes présentées par les spectres des différents dérivés est relaté ci-dessous et dans le paragraphe suivant pour le domaine allant de 2000 à 200 cm^{-1} . Rappelons simplement que l'ion $[\text{NH}_2]^-$ isolé, de symétrie C_{2v} , présente normalement 3 mouvements vibratoires ($3n - 6$, n étant le nombre d'atomes). Deux vibrations sont de mode A_1 : il s'agit de ν_1 , vibration symétrique de valence que nous noterons ν_s et de ν_2 , vibration de cisaillement que nous noterons δ . La troisième ν_3 est de mode B_2 , c'est la vibration de valence antisymétrique que nous désignerons par ν_a .

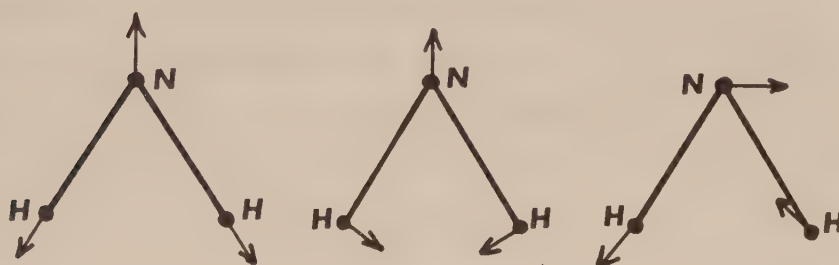


Fig. 7.— Mouvements vibratoires de l'ion $[\text{NH}_2]^-$ isolé.

Les bandes d'absorption correspondant à ces modes de vibration ont été trouvées dans la région allant de 3200 à 3400 cm^{-1} pour ν_a et ν_s et entre

1500 et 1580 cm^{-1} pour $\delta[\text{NH}_2]$. Dans l'amidure de sodium (24), on les trouve ainsi respectivement à 3256 cm^{-1} pour ν_a , 3206 cm^{-1} pour ν_s et 1529 cm^{-1} pour $\delta[\text{NH}_2]$.

Il s'agit là des vibrations internes auxquelles il convient d'ajouter les vibrations externes (vibrations du groupement $[\text{NH}_2]$ dans son ensemble).

Sur le spectre infrarouge de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$, on observe 4 bandes à 3386, 3374, 3324 et 3310 cm^{-1} (fig. 8). Elles se déplacent par deutération totale à 2520, 2512, 2438 et 2430 cm^{-1} (tableau VII). Elles sont attribuées aux vibrations de valence des groupements $[\text{NH}_2]$. Nous faisons correspondre les deux premières aux vibrations $\nu_a[\text{NH}_2]$ et les deux dernières aux vibrations $\nu_s[\text{NH}_2]$. Les fréquences relatives aux vibrations de groupements deutérés doivent en effet être abaissées de telle manière que le rapport $\frac{\nu[\text{NH}_2]}{\nu[\text{ND}_2]}$ soit voisin de $\sqrt{2}$. C'est ce que nous observons effectivement.

La deutération permet également de confirmer les attributions par vérification de la loi des produits de Teller-Redlich (26). Ces auteurs ont établi que, pour deux groupements isotopiques tels que $[\text{NH}_2]$ et $[\text{ND}_2]$, les fréquences ω et ω' de vibrations harmoniques sont telles que, pour toutes les vibrations d'un type de symétrie donné, on ait :

$$\prod_{k=1}^{3n-6} \frac{\omega'_k}{\omega_k} = \prod_{i=1}^{3n} \left(\frac{m_i}{m'_i} \right)^{1/2} \left(\frac{M'}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{l'_x l'_y l'_z}{l_x l_y l_z} \right)^{1/2}$$

ω'_k, ω_k représentent les fréquences des vibrations du composé initial et de son dérivé isotopique,

m_i et m'_i sont les masses des atomes d'hydrogène et de deutérium (dans notre cas),

M' et M sont les masses des groupements $[\text{ND}_2]$ et $[\text{NH}_2]$,

l_i et l'_i sont les moments d'inertie.

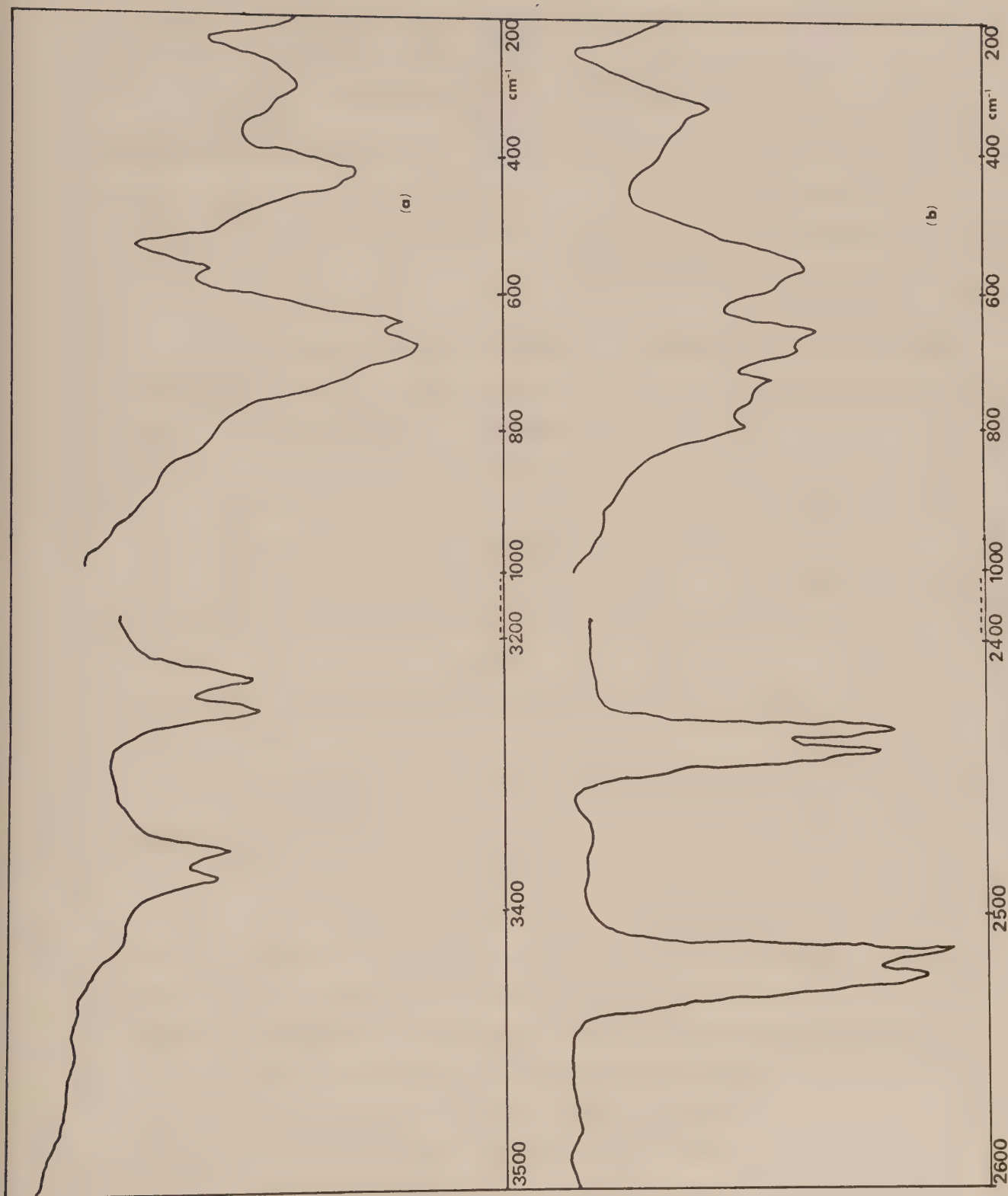


Fig. 8. — Spectres d'absorption infrarouge de Na Al(NH₂)₄ (a) et de Na Al(ND₂)₄ (b).

– TABLEAU VII –

Spectres d'absorption infrarouge de $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ et de $\text{NaAl}(\text{ND}_2)_4$.

$\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$	$\text{NaAl}(\text{ND}_2)_4$	attribution
3386 m		$\nu \text{ aNH}_2$
3374 m		$\nu \text{ sNH}_2$
3321 m		
3309 m		
	2520 F	$\nu \text{ aND}_2$
	2512 F	$\nu \text{ sND}_2$
	2438 F	
	2430 F	
1560 F		$\delta \text{ NH}_2$
	1145 F	$\delta \text{ ND}_2$
785 F		$\rho\omega \text{ NH}_2$
746 F		
	700 ep	
678 TF	664 TF	$\nu \text{ Al-N}$
676 TF		$\rho\text{r} \text{ NH}_2$
	635 TF	$\rho\omega \text{ ND}_2$
556 TF		
	415 F	$\rho\text{r} \text{ ND}_2$
358 ep		
316 m		
	291 m	

Nous avons donc pour les deux vibrations A_1 :

$$\frac{\omega'_1 \cdot \omega'_2}{\omega_1 \omega_2} = \left(\frac{m_H \cdot m_H}{m_D \cdot m_D} \cdot \frac{M'}{M} \right) = 0,562$$

et pour la vibration B_2 :

$$\frac{\omega'_3}{\omega_3} = \left(\frac{m_H}{m_D} \cdot \frac{m_N + 2 m_D \sin^2 \alpha / 2}{m_N + 2 m_H \sin^2 \alpha / 2} \right)^{1/2} = 0,738 \quad .$$

Dans ces expressions, m_H , m_D , m_N représentent respectivement les masses des atomes d'hydrogène, de deutérium et d'azote. L'angle de valence H - N - H est pris égal à 96° .

Expérimentalement, nous avons obtenu :

$$\text{— pour les vibrations de mode } A_1 = \frac{\nu'_1 \nu'_2}{\nu_1 \nu_2} = 0,546$$

$$\text{— pour les vibrations de mode } B_2 = \frac{\nu'_3}{\nu_3} = 0,734 \quad .$$

L'accord entre valeurs obtenues et valeurs calculées par voie théorique est très satisfaisant.

Par ailleurs, nous remarquons que chaque mode de vibration a subi un éclatement par effet de cristal. Les écarts de fréquence observés justifient cette interprétation. Nous trouvons en effet 12 cm^{-1} entre les deux bandes ν_a et 14 cm^{-1} entre les deux bandes ν_s , ceci est de l'ordre de grandeur des écarts habituellement constatés par effet de cristal. En outre, l'écart moyen $\nu_a - \nu_s$ (63 cm^{-1}) a la valeur déjà relevée dans les amidures alcalins (environ 50 cm^{-1}) et alcalinoterreux (61 cm^{-1} dans $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ (27)).

Deux conclusions importantes peuvent être dégagées.

– L'amidoaluminate de sodium ne présente qu'un seul type de groupement $[\text{NH}_2]$, ce qui est suggéré par la présence de "tétraèdres" isolés $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ dans la structure de $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$. Si en effet l'aluminium y exerçait la coordination 6 vis-à-vis des groupements $[\text{NH}_2]$, ceci impliquerait la mise en commun de sommets par les divers octaèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_6]^{---}$ afin de rendre compte de la formule de ce dérivé. Nous aurions donc deux types de groupements $[\text{NH}_2]$: des groupements $[\text{NH}_2]$ appartenant en propre à un octaèdre et des groupements $[\text{NH}_2]$ communs à deux octaèdres. L'effet de cristal peut dans ces conditions être statique, c'est-à-dire traduire un abaissement dans le cristal de la symétrie du groupement $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ par rapport à la symétrie parfaite du groupe ponctuel D_{2d} qui serait la sienne s'il était isolé. L'effet de cristal peut également être un effet de corrélation dû à la symétrie des sites occupés par les groupements et à la symétrie propre du cristal.

– Toutes les bandes ν N-H sont fines, ce qui implique l'absence de ponts hydrogénés dans l'édifice. On peut donc admettre que les vibrations ν N-H ne sont pas perturbées par des interactions $\text{NH} \dots \text{X}$ et que leur position n'est influencée que par le caractère de la liaison Al - N contiguë et par l'alcalin.

III – REGION ALLANT DE 2000 à 200 cm^{-1} .

Cette région est celle des vibrations de déformation du groupement $[\text{NH}_2]$ et aussi celle des vibrations métal-azote, vibrations de squelette qui se produisent aux basses fréquences. Le tableau VII rend compte des bandes d'absorption observées dans ce domaine.

On attend pour chaque groupement $[\text{NH}_2]$ une vibration de cisaillement $\delta[\text{NH}_2]$ et trois vibrations de déformation : une torsion $\rho^t[\text{NH}_2]$ et deux balancements $\rho^w[\text{NH}_2]$ et $\rho^r[\text{NH}_2]$.

La vibration $\delta[\text{NH}_2]$ se manifeste par une absorption à 1560 cm^{-1} . La bande à 785 cm^{-1} correspond à $\rho_w[\text{NH}_2]$. Elle est très sensible à la deutération et se situera à 820 cm^{-1} dans l'amidogallate.

Dans la région comprise entre 720 et 600 cm^{-1} , apparaissent des bandes de faible intensité, peu sensibles à la deutération. Elles correspondent aux vibrations de valence métal-azote $\nu\text{ Al-N}$ (678 cm^{-1}). Nous attribuons par ailleurs la bande à 676 cm^{-1} à $\rho_r[\text{NH}_2]$, par référence au spectre de $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]_\infty^+ + (\text{Cl}^-)_\infty$ (28). Nous la retrouverons à 670 cm^{-1} dans $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$, alors que $\nu\text{ Ga-N}$ se situera à 540 cm^{-1} . La troisième, $\rho_t[\text{NH}_2]$, n'a pu être reconnue. La bande correspondante est habituellement très faible.

B – ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE ET RAMAN D'UN CRISTAL D'AMIDOGALLATE $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ –

Dans le cas du tétraamidogallate de sodium, il a été possible d'isoler de très beaux cristaux d'un volume voisin de 4 mm^3 : ils ont permis de compléter l'étude des spectres d'absorption infrarouge par une étude sur monocristal de la diffusion de Raman.

I – CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les spectres d'absorption infrarouge de $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$, en suspension dans le nujol, ont été réalisés sur un spectromètre Perkin-Elmer 180 dans les conditions décrites au paragraphe A. L'étude a été faite à 300 K et 20 K en diffusion de Raman. Les spectres Raman ont été obtenus sur un Coderg PhO en utilisant les raies 5145 Å et 4880 Å d'un laser A^+ . Le cristal est placé dans un fin tube de verre scellé sous vide. L'échantillon est un monocristal

dont l'axe cristallographique c est orienté verticalement, parallèlement à la direction Oy de la lumière diffusée et incidente. Quant aux directions Oz et Ox , elles sont dans le plan (b, a) du cristal et voisines respectivement de ses axes (fig. 9). Le monocristal, trop petit pour être taillé, a été assimilé à un cristal orthorhombique ($\beta = 92^\circ$).

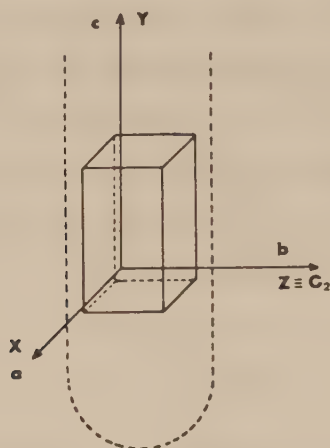


Fig. 9.— Montage pour l'étude de diffusion Raman.

Les deux directions de polarisation de la lumière incidente sont V parallèle à Oy et H parallèle à Oz . La lumière diffusée a une intensité qui dépend de la somme $(M_x + M_y)$ des composantes du moment induit ; elle a, dans le premier cas, une intensité I_V proportionnelle à $(\alpha_{xy} + \alpha_{yy}) E_y$ et, dans le second, une intensité I_H proportionnelle à $(\alpha_{xz} + \alpha_{yz}) E_z$. Par conséquent, les conditions optima sont réunies pour séparer les bandes A_g et B_g . La quantité $\rho_{V/H}$ portée dans le tableau VIII correspond au rapport expérimental $\frac{I_V}{I_H}$ obtenu pour le spectre Raman à 20 K.

Spectres infrarouge et Raman de $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$.

INFRAROUGE				RAMAN					ATTRIBUTIONS	
300 K		90 K		300 K		20 K			Désignation du mouvement	S ₄ C _{2h}
cm ⁻¹	I.	cm ⁻¹	I.	cm ⁻¹	I.	cm ⁻¹	I.	ρ = V/H		
3350	m	3356 m 3352 m 3349 m		3354	m	3357 46 0,93 3352 62 0,94 3348 36 0,98 3292 66 1,1			} ν _a NH ₂	A g + u B g + u A g + u
3290	m	3286 m		3284	TF	3286 61 1 3277 53 0,95				} ν _s NH ₂
2060	tf	2058 tf							δ NH ₂ 2 ν _{Ga-N}	
1520	f-l	1524 f-l								
1100	f-l	1100 f-l								
		862 f 840 f 817 ep 810 m 804 ep								
820	f			810	f	840 1 815 ep 810 13 1,1 800 ep			} ρ _w NH ₂	u g + u g + u g + u A g + u
						753 1 730 1 688 6 0,95				
									} ρ _r NH ₂	g u
670	F-l	680 f-l		670 f-l 630 f-l		666 2 0,84 635 6 0,90 584 12 0,84 578 7 1				
565	ep	572 ep 562 m 545 F 524 F		574 f 566 TF 540 TF		566 75 1 560 61 0,85 545 100 1,35 532 28 1			} ν _{Ga-N}	u A g + u E u B g + u g
						411 7 1 394 11 1				
350	ep F-l	388 F 380 F		385 f		382 12 1,1			} δ _{Ga-N}	u g + u
						327 4 1,4				
300		320 ep 305 F								Bu
240	ep	250 f				284 8 0,8 252 8 0,7			} ρ _t (NH ₂)	g
						207 30 199 ep 187 40				
									ν _{Na-N} ou transl. Na ⁺ et (Ga N ₄) ⁻	

TF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; tf : très faible ; ep : épaulement ;
l : large ; I. : intensité ; g : Ag+Bg ; u = Au+Bu.

II — RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les spectres infrarouge à 300 K et 90 K, et les spectres de diffusion de Raman à 300 K et 20 K, sont présentés sur les figures 10 et 11. Les fréquences et les intensités relatives, ainsi que les attributions sont rassemblées dans le tableau VIII. La comparaison des bandes ν_a NH_2 et ν Ga-N en infrarouge et diffusion de Raman, à température ordinaire et à basse température, est donnée dans les figures 12 et 13.

III — APPROCHE THEORIQUE : DENOMBREMENT DES VIBRATIONS DU CRISTAL.

Connaissant la structure de $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$, il est possible de déterminer le nombre de bandes théoriquement actives en infrarouge et en Raman. La démarche à suivre eût été parfaitement identique dans le cas de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$. L'absence de spectres de diffusion de Raman lui enlevait cependant l'essentiel de son intérêt et nous a conduit à placer ici cette étude.

Les modes de vibration de vecteur d'onde nul sont particulièrement importants pour l'interprétation des spectres de Raman et d'absorption infrarouge des cristaux. C'est pourquoi ces modes sont nommés modes de vibration principaux et leurs fréquences, fréquences principales. Les coordonnées normales correspondantes sont les coordonnées normales principales. On sait que dans les vibrations principales tous les atomes congruents effectuent en phase les mêmes déplacements.

Il en résulte qu'il suffit de connaître les mouvements des atomes dans la maille primitive pour connaître les vibrations principales. Les modes de vibration des groupements $[\text{NH}_2]$, considérés comme liés au tétraèdre métal-azote, lui-même supposé à l'état isolé, seront déterminés à l'aide d'un système de coordonnées symétriques. Ces coordonnées symétriques décrivent les mouvements des atomes dans les vibrations principales du groupement $[\text{NH}_2]$.

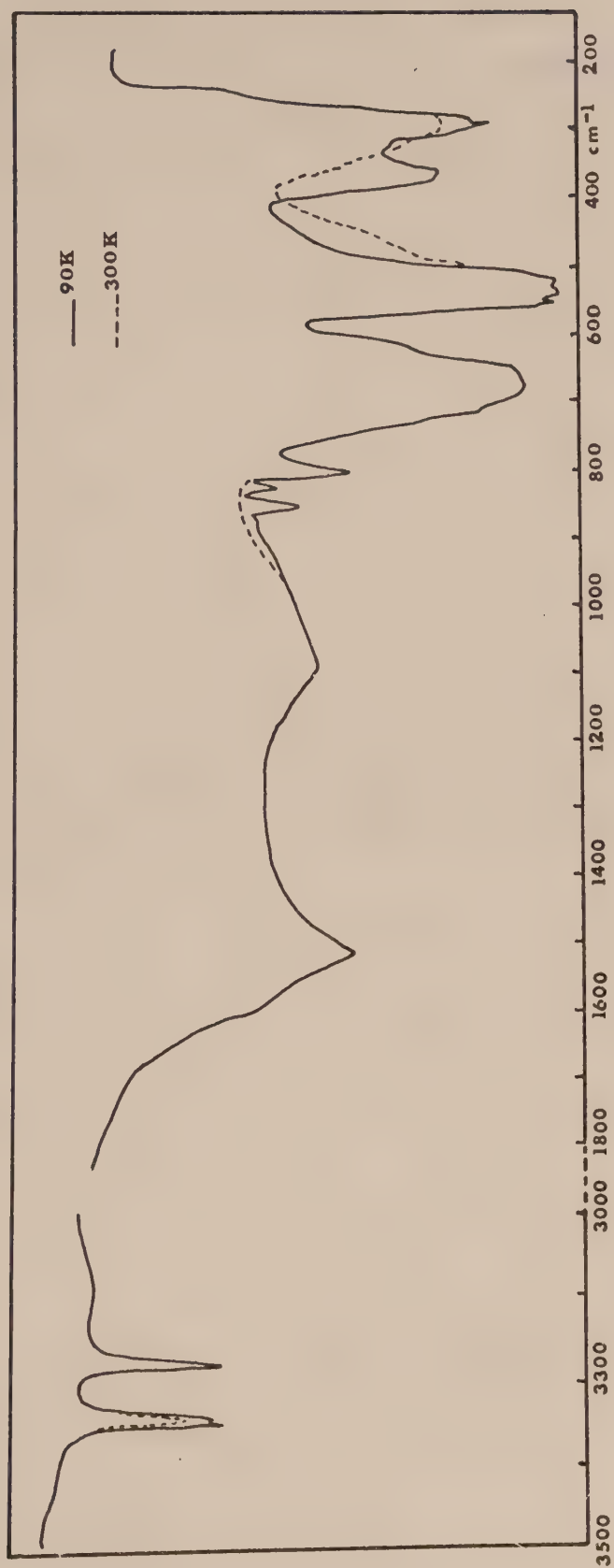


Fig. 10.— Spectres infrarouge à 90 K et 300 K de $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$.

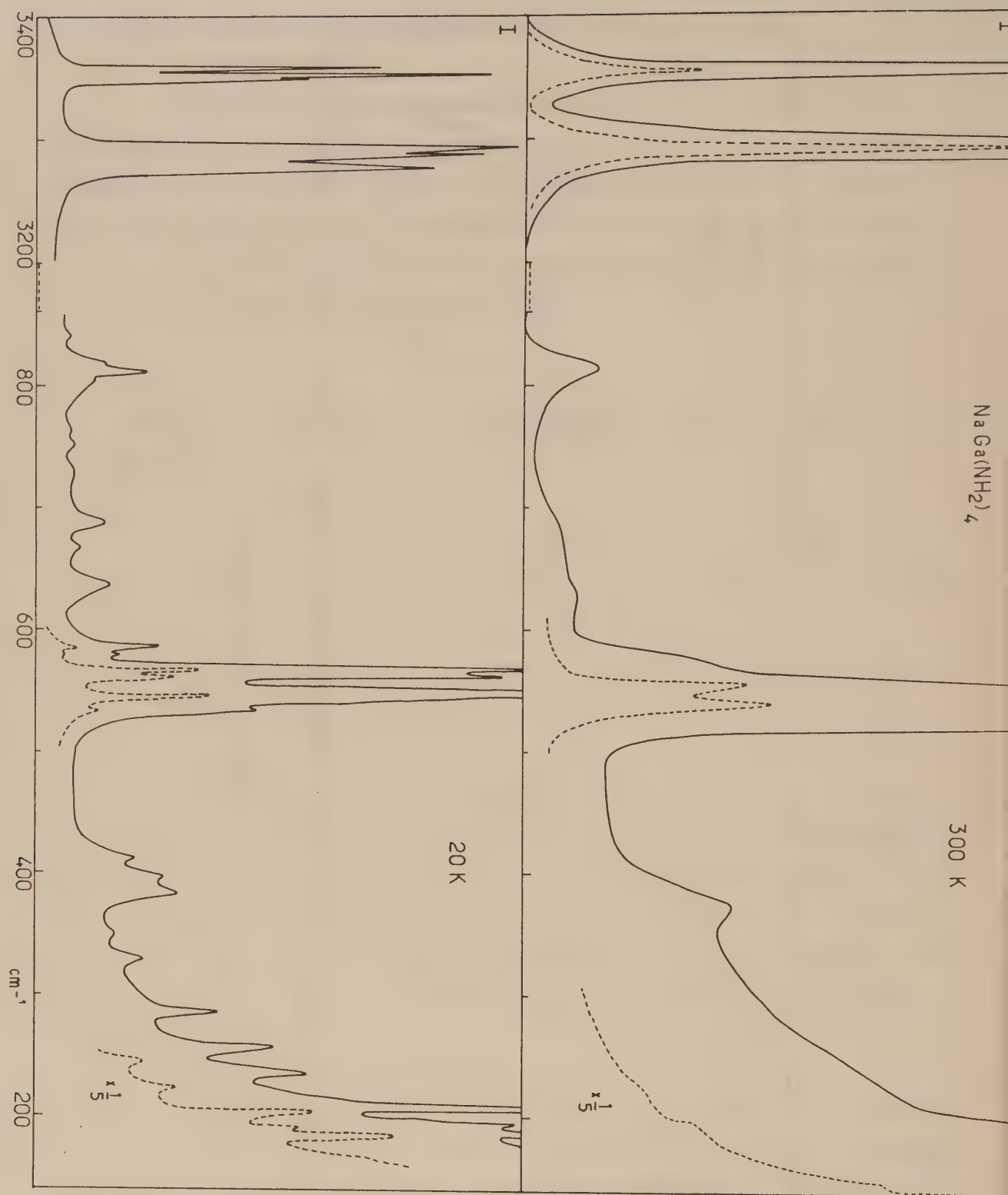


Fig. 11. — Spectre Raman à 20 K et 300 K de $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$.

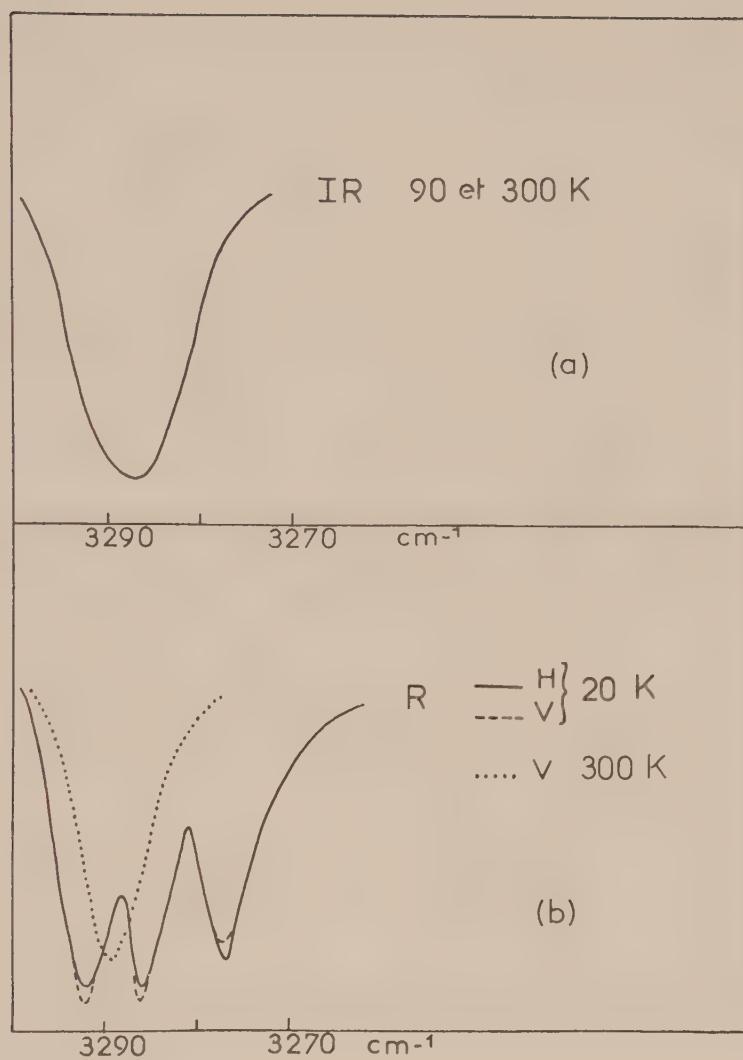


Fig. 12.— Vibrations " ν_s " du groupement $[\text{NH}_2]$.

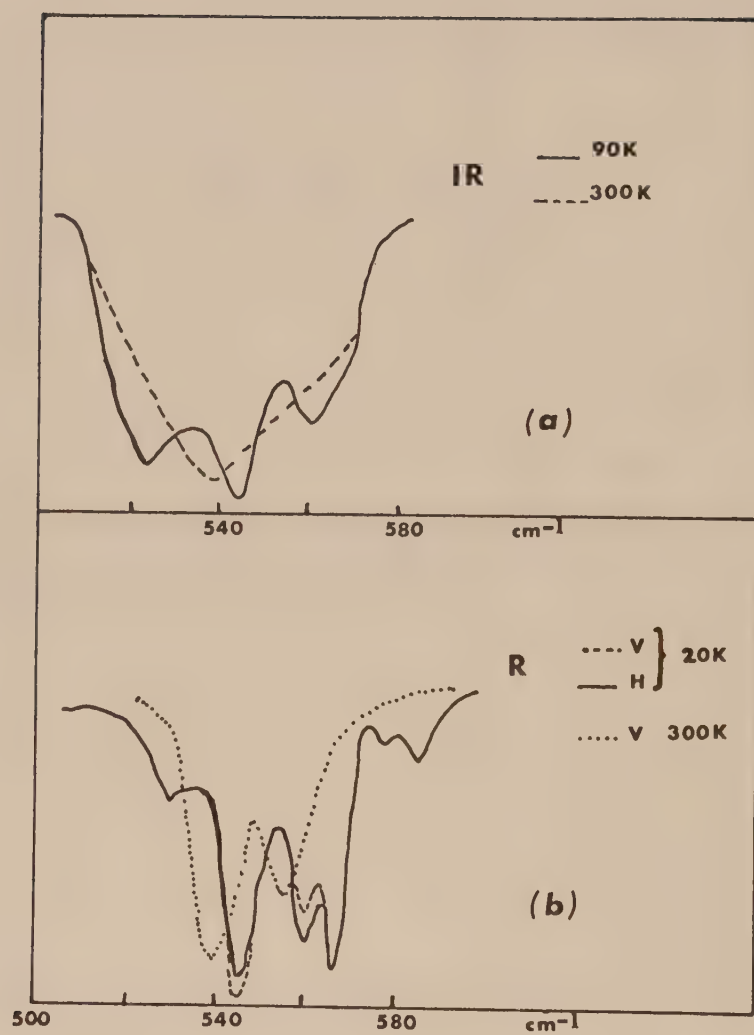


Fig.13.— Vibrations de valence ∇ Ga - N.

Pour comprendre l'évolution des vibrations d'un groupe moléculaire, on doit considérer les effets de l'environnement cristallin sur les modes vibrationnels et les transitions des ions libres.

La méthode du site a été utilisée pour prévoir le nombre et le type des bandes actives en infrarouge et en Raman, en admettant que le couplage entre les ions est faible et que les ions entourant un ion donné conservent une symétrie fixe. Un groupe de site acceptable est un sous-groupe du groupe spatial ou du groupe moléculaire.

1°) — Détermination des modes de vibration principaux des groupements $[\text{NH}_2]$. Méthode des coordonnées symétriques.

Il est commode de représenter les mouvements des atomes par un jeu de coordonnées symétriques. Ces coordonnées traduisent les variations des distances interatomiques et des angles de liaison, et aussi les déformations angulaires résultant de torsions, balancements, etc... Les deux premiers types de coordonnées permutent sans changer de signe dans une opération de recouvrement, le troisième type peut changer de signe. A l'aide d'une de ces coordonnées, dite coordonnée génératrice, on peut, par l'intermédiaire des opérations de symétrie, faire se correspondre une ou plusieurs familles de coordonnées symétriques partenaires appartenant à une même représentation appelée représentation régulière. La réduction de la représentation régulière d'un groupe en ses constituants irréductibles permet de déterminer les modes d'une vibration principale.

Pour le groupement $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$, dans son ensemble, la plus haute symétrie admissible est D_{2d} (fig. 14), les vibrations du groupement $[\text{NH}_2]$ attachées à chaque liaison gallium-azote peuvent se décomposer en mouvements angulaire et d'élongation : ceci permet de reconnaître six mouvements par groupement $[\text{NH}_2]$ (fig. 15).

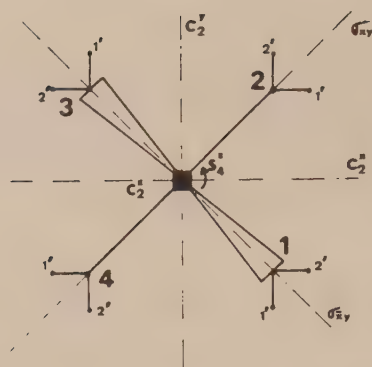


Fig. 14.— Représentation du groupement $\text{Ga}(\text{NH}_2)_4$.

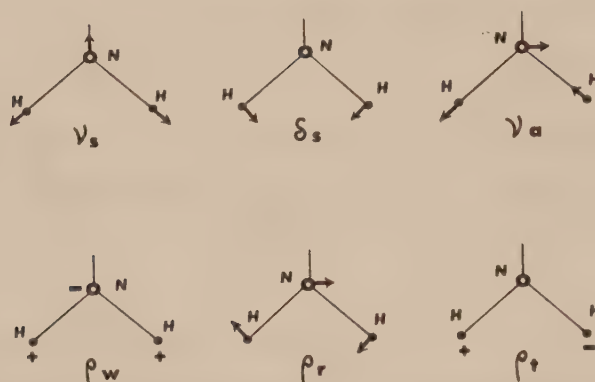


Fig. 15.— Mouvements vibratoires du groupement $[\text{NH}_2]$.

Si l'on considère les opérations de symétrie du groupe D_{2d} appliquées à ces mouvements, en notant a_1 le déplacement de l'atome $1'$, b_1 celui de $2'$, on remarque que ν_s et δ_s peuvent se noter $a_1 + b_1$, que ν_a apparaît comme $a_1 - b_1$, alors que l'on notera ρ_w et ρ_r $a_1 + b_1$ et ρ_t $a_1 - b_1$.

Le tableau IX rend compte alors de la correspondance des coordonnées symétriques sous l'effet des différentes opérations de symétrie du groupe D_{2d} .

- TABLEAU IX -

	δ et ν_s $a_1 + b_1$	ν_a $a_1 - b_1$	ρ^w $a_1 + b_1$	ρ^r $a_1 + b_1$	ρ^t $a_1 - b_1$
E	$a_1 + b_1$	$a_1 - b_1$	$a_1 + b_1$	$a_1 + b_1$	$a_1 - b_1$
S_4	$a_2 + b_2$	$a_2 - b_2$	$-a_2 - b_2$	$a_2 + b_2$	$-a_2 + b_2$
S_4^3	$a_4 + b_4$	$a_4 - b_4$	$-a_4 - b_4$	$a_4 + b_4$	$-a_4 + b_4$
C_2	$a_3 + b_3$	$a_3 - b_3$	$b_3 + a_3$	$a_3 + b_3$	$a_3 - b_3$
$C_2'^x$	$b_2 + a_2$	$b_2 - a_2$	$-b_2 - a_2$	$-a_2 - b_2$	$-b_2 + a_2$
$C_2'^y$	$b_4 + a_4$	$b_4 - a_4$	$-b_4 - a_4$	$-b_4 - a_4$	$-b_4 + a_4$
σ_{xy}	$b_3 + a_3$	$b_3 - a_3$	$b_3 + a_3$	$-a_3 - a_3$	$b_3 - a_3$
$\sigma_{\bar{xy}}$	$b_1 + a_1$	$b_1 - a_1$	$b_1 + a_1$	$-a_1 - b_1$	$b_1 - a_1$

A l'aide de la table de caractères du groupe D_{2d} (tableau X), on réduit les représentations rassemblées dans le tableau IX.

- TABLEAU X -

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	σ^d	
A_1	1	1	1	1	1	R
A_2	1	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	1	-1	R
B_2	1	-1	1	-1	1	R, IR
E	2	0	-2	0	0	R, IR

Par exemple, pour la vibration ν_s nous avons :

- TABLEAU XI -

	E	S ₄	S ₄ ³	C ₂	C ₂ ^x	C ₂ ^y	σ _{xy}	σ _{xy} ⁻	R
	(a ₁ + b ₁)	(a ₂ + b ₂)	(a ₄ + b ₄)	(a ₃ + b ₃)	(b ₂ + a ₂)	(b ₄ + a ₄)	(b ₃ + a ₃)	(b ₁ + a ₁)	
A ₁	+	+	+	+	+	+	+	+	2a ₁ + 2a ₂ + 2a ₃ + 2a ₄ + 2b ₁ + 2b ₂ + 2b ₃ + 2b ₄
A ₂	+	+	+	+	-	-	-	-	0
B ₁	+	-	-	+	+	+	-	-	0
B ₂	+	-	-	+	-	-	+	+	2a ₁ + 2a ₃ - 2a ₂ - 2a ₄ + 2b ₁ + 2b ₃ - 2b ₂ - 2b ₄
E	+(2)	0	0	-(2)	0	0	0	0	2a ₁ + 2b ₁ - 2a ₃ - 2b ₃

ce qui conduit, pour l'ensemble des vibrations du groupement $\left[\text{NH}_2 \right]$ à :

D_{2d}

T_d

S₄

$$\begin{aligned} \Gamma_{\nu_s} &\equiv A_1 + B_2 + E \longrightarrow A_1 + F_2 \longrightarrow A + B + E \\ \Gamma_{\delta} &\equiv A_1 + B_2 + E \longrightarrow A_1 + F_2 \longrightarrow A + B + E \\ \Gamma_{\nu_a} &\equiv A_2 + B_1 + E \longrightarrow A_2 + F_1 \longrightarrow A + B + E \\ \Gamma_{pw} &\equiv A_1 + B_2 + E \longrightarrow A_1 + F_2 \longrightarrow A + B + E \\ \Gamma_{pr} &\equiv A_2 + B_1 + E \longrightarrow A_2 + F_1 \longrightarrow A + B + E \\ \Gamma_{pt} &\equiv A_2 + B_1 + E \longrightarrow A_2 + F_1 \longrightarrow A + B + E . \end{aligned}$$

Il est intéressant, à l'aide des tables de corrélation, de déterminer la symétrie des vibrations du groupement (NH₂). Tous les résultats regroupés ci-dessus sont écrits pour les différentes symé-

tries possibles du groupement $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$. Ces hypothèses de travail rendent assez bien compte des résultats expérimentaux obtenus.

2°) - Détermination des modes de vibration du groupement tétraédrique $[\text{Ga N}_4]$:

L'étude du tableau de caractères permet de déterminer les modes de vibration du groupement tétraédrique $[\text{Ga N}_4]$ (tableau XII). On remarque qu'un édifice tétraédrique possède quatre modes de vibration. La figure 16 illustre ainsi les quatre modes vibrationnels présentés par une molécule tétraédrique $[\text{X Y}_4]$. La vibration ν_1 est de mode A_1 , ν_2 de mode E, ν_3 et ν_4 de mode F_2 . Ces modes s'identifient respectivement aux mouvements ν_s (X Y), δ_d (Y X Y), ν_d (X Y) et δ_d (Y X Y). Les quatre sont actifs en Raman, tandis que seuls ν_3 et ν_4 sont actifs en infrarouge.

- TABLEAU XII -

Td	E	$8C_3$	$2C_2$	$6S_4$	6σ	
A_1	1	1	1	1	1	R
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	R
F_1	3	0	-1	1	-1	
F_2	3	0	-1	-1	1	R, IR
wr	5	2	1	1	3	
χ_r	3	0	-1	-1	1	
Γ	15	0	-1	-1	3	
	$\left. \begin{array}{l} \Gamma = A_1 + E + F_1 + 3F_2 \\ \Gamma_R = F_1 \\ \Gamma_T = F_2 \end{array} \right\} \Gamma_{\text{vib}} = A_1 + E + 2F_2$					



Fig. 16.— Mouvements vibratoires d'une molécule tétraédrique.

3°) — Détermination du tableau de corrélation entre les vibrations des ions isolés $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$, Na^+ , et les vibrations de ces ions dans le réseau du tétraamidogallate de sodium à température ordinaire :

A l'aide des tables de corrélation, nous pouvons établir le tableau XIII en nous appuyant sur le fait que le site de tous les ions est de symétrie C_1 et que le groupe-facteur du tétraamidogallate est C_{2h} . Pour les vibrations internes du groupe $[\text{NH}_2]$, on dénombre respectivement 24 vibrations de mode Au et Bu, actives en infrarouge et 24 vibrations de mode Ag et Bg actives en Raman. De même pour les vibrations internes du groupe $[\text{Ga N}_4]$ on obtient 9 Au, 9 Bu, 9 Ag et 9 Bg.

Dans ce tableau, les librations et les translations des ions $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ et Na^+ sont prises en considération. Les librations de l'ion isolé $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ sont de mode F_1 dans la symétrie Td.

Les translations des ions Na^+ et $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ sont respectivement du type $T(x, y, z)$ et du mode F_2 , ce qui conduit, par la corrélation du groupe de site C_1 et du groupe-facteur C_{2h} à :

$$\Gamma \equiv 6 \text{ Ag} + 6 \text{ Bg} + 6 \text{ Bu} + 6 \text{ Au}.$$

Si l'on retranche les modes acoustiques du groupe C_{2h} , on a :

$$\Gamma_T = \Gamma - \Gamma_{\text{acoustique}}$$

soit, pour les vibrations externes de translation :

$$\Gamma_T = 6 \text{ Ag} + 6 \text{ Bg} + 5 \text{ Au} + 4 \text{ Bu}.$$

- TABLEAU XIII -

Tableau de corrélation des vibrations des ions isolés $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ et Na^+ dans le groupe de site et analyse du groupe facteur.

groupement F		ion libre Td	site C ₁	groupe facteur C _{2h}	
$[\text{GaN}_4]$	ν_1	ν_s	A ₁ (R)	(9) Ag (R)	36 vibrations internes
	ν_2	δ_d	E (R)	(9) Bg (R)	
	ν_3	ν_d	F ₂ (IR, R)	(9) Au (IR)	
	ν_4	δ_d	F ₂ (IR, R)	(9) Bu (IR)	
Na^+		R	A (IR, R) 3x4	(3) Ag (R) (3) Bg (R) (3) Au (R) (3) Bu (IR)	12 librations
		T	A (IR, R) 3x4	(3) Ag (R) (3) Bg (R) (3) Au (IR) (3) Bu (IR)	24 translations -(Au + 2Bu)
		T	A (IR, R) 3x4	(3) Ag (R) (3) Bg (R) (3) Au (IR) (3) Bu (IR)	soit 21 translations
$[\text{NH}_2]$	ν_1	ν_s	A ₁ + F ₂	(24) Ag (R)	96 vibrations internes
	ν_2	δ_s	A ₁ + F ₂	(24) Bg (R)	
	ν_3	ν_a	A ₂ + F ₁	(24) Au (IR)	
	ν_4	ρ_t	A ₂ + F ₁	(24) Bu (IR)	
	ν_5	ρ_r	A ₂ + F ₁		
	ν_6	ρ_w	A ₁ + F ₂		

IV - DISCUSSION DES VIBRATIONS DES GROUPEMENTS $[\text{NH}_2]$.

Nous consacrerons à cette discussion quatre paragraphes, l'un portant sur les vibrations de valence, le deuxième sur la vibration de déformation, le troisième sur les vibrations de balancement et le dernier sur la vibration de torsion.

a) - L'attribution des bandes centrées sur 3290 et 3350 cm^{-1} aux vibrations de valence des groupements $[\text{NH}_2]$ est évidente. Ces vibrations correspondent au couplage des deux vibrations NH d'un groupement $[\text{NH}_2]$ isolé, suivant que l'on envisage les combinaisons $a_1 + b_1$ ou $a_1 - b_1$, où a_1 et b_1 sont les allongements des liaisons N-H. Il faut tenir compte ensuite des couplages entre les groupements $[\text{NH}_2]$ d'un même édifice. La coïncidence parfaite entre les bandes Raman (g) et infrarouge (u) permet de négliger l'effet de corrélation entre les quatre groupements $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ d'une même maille.

A basse température, les deux bandes ν_a et ν_s éclatent chacune en trois composantes. Il est raisonnable de penser qu'à 20 K les groupements $[\text{NH}_2]$ sont astreints à rester dans une position fixée. Dans cette hypothèse, la plus haute symétrie admissible pour un ion isolé $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ est D_{2d} et le dénombrement des vibrations de valence ν_s , correspondant à la combinaison $a_1 + b_1$, effectué dans ce groupe, nous a mené à (paragraphe précédent) :

$$\Gamma_{\nu_s} \equiv A_1 + B_2 + E .$$

De la même manière, en considérant $a_1 - b_1$, nous avons trouvé :

$$\Gamma_{\nu_a} \equiv A_2 + B_1 + E .$$

Or, dans le groupe D_{2d} , une vibration de mode A_2 est inactive en infrarouge et Raman, et par conséquent ce groupe ne saurait rendre compte, par exemple, des composantes d'intensité forte observée à 3357 , 3352 et 3348 cm^{-1} sur le spectre Raman.

Par contre, le groupe S_4 qui implique une position "gauche" pour les groupements $[NH_2]$ permet d'interpréter le spectre. S_4 est un sous-groupe de D_{2d} . En utilisant le tableau de corrélation $D_{2d} \rightarrow S_4$, on trouve :

$$\Gamma_s \equiv A + B + E \quad \text{et} \quad \Gamma_a \equiv A + B + E.$$

Le spectre Raman comportant 3 bandes intenses est effectivement l'illustration directe de cette hypothèse. L'interprétation du spectre infrarouge est également très satisfaisante, bien qu'apparemment moins immédiate. L'examen du groupe moléculaire (tableau XIV) pouvait laisser supposer que deux bandes seulement doivent être actives en infrarouge : en effet, une vibration de mode A est, en symétrie S_4 , inactive en infrarouge et, par ailleurs, la levée de dégénérescence sur E ne saurait être envisagée. Mais le passage par le groupe de site C_1 confère une certaine activité au mode A ($T_a = T_a + \lambda T_B + \lambda T_E$) impliquant la présence d'une bande faible. C'est bien ce qui a été observé. Les spectres infrarouge comportent deux bandes fortes à 3356 cm^{-1} et 3352 cm^{-1} et une bande (3349 cm^{-1}) de faible intensité se manifestant sous la forme d'un épaulement de la bande à 3352 cm^{-1} .

On peut prévoir en effet pour les modes internes, les intensités infrarouge et Raman en fonction de la symétrie des types vibrationnels, en suivant la méthode décrite par J. P. MATHIEU et H. POULET (29). Nous avons appliqué cette méthode et le tableau cité (tableau XIV) rend compte des résultats des calculs effectués. Il faut noter que nous employons le modèle du gaz orienté : un cristal fictif, dans lequel les molécules auraient les situations et les orientations d'équilibre révélées par diffraction X, mais seraient sans interactions mutuelles et conserveraient donc le groupe de symétrie de l'état libre.

On peut expliquer cette méthode de la manière suivante : dans un site, les vibrations qui, à l'origine, ont une symétrie différente de celle du site, adoptent la symétrie de celui-ci, donc interfèrent pour prendre un

Intensité des différents modes vibrationnels dans le groupe S_4 .

groupe moléculaire $OZ//S_4$	groupe de site C_1	groupe facteur $OZ//C_2$ C_{2h}	indications d'intensité en négligeant l'effet de corrélation.	
			Ramen — Polarisation	infrarouge
A $\left[\begin{array}{c} a \\ b \end{array} \right]$ $T_A =$ $M = O$	$T_A = T_A + \lambda T_B + \lambda T_E$ $M = \lambda$	$A_g \left[\begin{array}{c} a \\ \lambda \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} \lambda \\ a \\ b \end{array} \quad A_u \quad M = \lambda$	$F \quad \rho \approx \frac{a + \lambda}{\lambda} > 1$	f
		$B_g \left[\begin{array}{c} \lambda \\ \lambda \lambda \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} \lambda \\ \lambda \end{array} \quad B_u \quad M = \lambda$		
B $\left[\begin{array}{c} c \ d \\ T_B = \left[\begin{array}{c} d - c \end{array} \right] \\ M = M_z$	$T_A = T_B + \lambda T_A + \lambda T_E$ $M = M_z + \lambda$	$A_g \left[\begin{array}{c} c \ d \\ c \ -c \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} \lambda \\ \lambda \end{array} \quad A_u \quad M = M_z +$	$F \quad \rho \approx \frac{d + c}{\lambda} > 1$	F
		$B_g \left[\begin{array}{c} \lambda \lambda \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} \lambda \\ \lambda \end{array} \quad B_u \quad M =$		
E $\left[\begin{array}{c} e \\ T_{E_1} = \left[\begin{array}{c} f \\ e \ f \end{array} \right] \\ M = M_x \end{array} \right]$ $\left[\begin{array}{c} f \\ T_{E_2} = \left[\begin{array}{c} -e \\ f - e \end{array} \right] \\ M = M_y \end{array} \right]$	$T_A = T_E + \lambda T_{E_2} + \lambda T_A + \lambda T_B$ $M = M_x + \lambda$ $T_A = T_{E_2} + \lambda T_{E_1} + \lambda T_A + \lambda T_B$ $M = M_y + \lambda$	$A_g \left[\begin{array}{c} e \\ f \end{array} \right] \quad B_u \quad M = M_x + \lambda$	$F \quad \rho \approx \frac{\lambda}{e + f} < 1$	F
		$B_g \left[\begin{array}{c} e - f \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} \lambda \ \lambda \\ \lambda \ \lambda \end{array} \quad A_u \quad M = \lambda$		
		$A_g \left[\begin{array}{c} \lambda \ \lambda \\ \lambda \ \lambda \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} \lambda \end{array} \quad A_u \quad M = \lambda$		
		$B_g \left[\begin{array}{c} f \\ -e \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} f \\ -e \end{array} \quad B_u \quad M = M_y + \lambda$		

Remarque : Nous avons noté a, b, c, d, e, f (pour a + λ, b + λ, c + λ, d + λ, e + λ, f + λ) dans les matrices de polarisation Ag et Bg.

caractère hybride noté symboliquement à l'aide des coefficients de mélange λ . Les coefficients λ , tous différents, sont petits.

Si nous revenons aux spectres enregistrés à température ordinaire, leur interprétation peut se faire simplement. Les vibrations $\nu[\text{NH}_2]$ ne donnent naissance qu'à deux bandes à 3350 cm^{-1} (ou 3354) et 3290 cm^{-1} (ou 3289) en infrarouge (ou en Raman). L'une de ces bandes, la première ν_a est beaucoup plus faible que la deuxième, ν_s .

Ces observations peuvent s'interpréter en admettant que les groupements $[\text{NH}_2]$ sont orientés de façon quelconque ou, ce qui est plus probable, qu'ils sont en "libre rotation", de telle sorte que le groupement $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ dans son ensemble ait la symétrie Td. Le groupe D_{2d} est un sous-groupe de Td : les corrélations $\Gamma_{\nu_a}(D_{2d}), \Gamma_{\nu_s}(D_{2d}) \rightarrow \text{Td}$ mènent respectivement à :

$$\begin{aligned}\Gamma_{\nu_s} &\equiv A_1 + F_2 \\ \Gamma_{\nu_a} &\equiv A_2 + F_1.\end{aligned}$$

Dans le groupe Td, des vibrations de symétrie A_2 et F_1 sont inactives en infrarouge et en Raman : ceci peut expliquer la très importante baisse d'intensité observée pour ν_a à la température ordinaire. Le tableau XV rend compte des calculs d'intensité pour les espèces A_1, F_2 et E. Par le passage dans le groupe de site C_1 , on obtient pour A_2 et F_1 :

$$\text{TA}_2 \equiv \text{TF}_1 \equiv \lambda \text{TA}_1 + \lambda \text{TF}_2 + \lambda \text{TE},$$

ce qui confère à ces vibrations une faible activité en Raman et en infrarouge dans le groupe-facteur C_{2h} . Ceci explique la faible intensité observée pour ν_a . A ce propos, on sait que le groupe-facteur détermine l'activité ou la non-activité des types vibrationnels attendus. L'intensité des vibrations attendue est liée principalement à leur activité dans le groupe de symétrie de l'ion à l'état isolé, c'est-à-dire qu'une vibration de type inactif dans le groupe moléculaire à l'état isolé peut devenir une vibration active dans le groupe-facteur : elle sera alors d'intensité faible.

Intensité des différents modes vibrationnels dans le groupe T_d .

groupe moléculaire $OZ \parallel C_4$ T_d	groupe de site C_1	groupe facteur (maille) $OZ \parallel C_2 \parallel b$ C_{2h}	indications d'intensité effet de corrélation négligé	
			Raman - polarisation	infrarouge
A_1 $\begin{vmatrix} T_{A_1} & b \\ & a \end{vmatrix}$ et $M = 0$	$T_A = T_{A_1} + \lambda T_{F_2} + \lambda T_E$ $M = \lambda$	A_g $\begin{vmatrix} a & \lambda \\ & a \end{vmatrix}$ A_u $M = \lambda$	F $\rho = \frac{a}{\lambda} \gg 1$	f
		B_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ B_u $M = \lambda$		
		A_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ A_u $M = \lambda$ B_g $\begin{vmatrix} \lambda & d \\ \lambda & d \end{vmatrix}$ B_u $M = M_x + \lambda$		
F_2 $\begin{vmatrix} T_{F_2}^1 & d \\ & d \end{vmatrix}$ et $M = M_x$ $T_{F_2}^2 = \begin{vmatrix} d & d \\ & d \end{vmatrix}$ et $M = M_y$ $T_{F_2}^3$ $\begin{vmatrix} d & d \\ & d \end{vmatrix}$ et $M = M_z$	$T_A = T_{F_2}^1 + \lambda T_{F_2} + \lambda T_E + \lambda T_{A_1}$ $M = M_x + \lambda$ $T_A = T_{F_2}^2 + \lambda T_{F_2} + \lambda T_E + \lambda T_{A_1}$ $M = M_y + \lambda$ $T_A = T_{F_2}^3 + \lambda T_{F_2} + \lambda T_E + \lambda T_{A_1}$ $M = M_z + \lambda$	A_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ A_u $M = \lambda$ B_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ B_u $M = M_x + \lambda$	F $\rho = \frac{d}{2d} < 1$	F
		A_g $\begin{vmatrix} \lambda & d \\ d & \lambda \end{vmatrix}$ A_u $M = M_z + \lambda$ B_g $\begin{vmatrix} d & \lambda \\ \lambda & d \end{vmatrix}$ B_u $M = M_y + \lambda$		
		A_g $\begin{vmatrix} \lambda & d \\ d & \lambda \end{vmatrix}$ A_u $M = M_z + \lambda$ B_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ B_u $M = \lambda$		
		A_g $\begin{vmatrix} b & \lambda \\ \lambda & b \end{vmatrix}$ A_u $M = \lambda$ B_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ B_u $M = \lambda$		
		A_g $\begin{vmatrix} -3,5b & \lambda \\ \lambda & 3,5b \end{vmatrix}$ A_u $M = \lambda$ B_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ B_u $M = \lambda$		
		A_g $\begin{vmatrix} -3,5b & \lambda \\ \lambda & 3,5b \end{vmatrix}$ A_u $M = \lambda$ B_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ B_u $M = \lambda$		
E $\begin{vmatrix} T_{E_1} & b \\ & -2b \end{vmatrix}$ et $M = 0$ T_{E_2} $\begin{vmatrix} -3,5b & 3,5b \\ & 0 \end{vmatrix}$ et $M = 0$	$T_A = T_{E_1} + \lambda T_{F_2} + \lambda T_{A_1}$ $M = \lambda$ $T_A = T_{E_2} + \lambda T_E + \lambda T_{F_2} + \lambda T_{A_1}$ $M = \lambda$	A_g $\begin{vmatrix} -3,5b & \lambda \\ \lambda & 3,5b \end{vmatrix}$ A_u $M = \lambda$ B_g $\begin{vmatrix} \lambda & \lambda \\ \lambda & \lambda \end{vmatrix}$ B_u $M = \lambda$	F $\rho = \frac{\lambda + b}{\lambda} \gg 1$	f

Remarque : Nous avons noté a, b, d (pour $a + \lambda, b + \lambda, d + \lambda$) dans les matrices de polarisation A_g et B_g .

b) — La vibration de déformation δNH_2 se manifeste par une bande infrarouge large observée vers 1520 cm^{-1} . Cette vibration n'a pas été vue en Raman. Elle se trouvait à 1560 cm^{-1} dans $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$.

c) — Les vibrations de balancement, "wagging" noté (ρ_w) et "rocking" noté (ρ_r) sont attendues dans la région allant de 1000 à 600 cm^{-1} . Dans $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$, ces vibrations ont été observées à 785 cm^{-1} et 676 cm^{-1} . Dans des composés tels que $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]_\infty^+$ (28), elles correspondent, à température ordinaire, aux bandes à 1000 cm^{-1} et à 650 cm^{-1} . Les bandes que nous observons vers 820 et 700 cm^{-1} nous semblent devoir être attribuées à ces vibrations. La raie Raman correspondant au "rocking" est partiellement faible et large, elle est au contraire forte en infrarouge, ce qui est également observé dans les spectres vibrationnels des amines primaires. Quant au "wagging", il reste très faible aussi bien en Raman qu'en infrarouge. Les considérations décrites plus haut permettent d'expliquer le gain d'intensité et l'éclatement des bandes à basse température. La raie à 810 cm^{-1} , intense, dont le rapport de polarisation est supérieur à 1, correspond sans doute à un mode A. Cependant, le nombre de composantes est plus grand et il semble qu'il faille tenir compte de la symétrie du site (tableau XIV). Pour le "rocking", il est même possible que des modes g et u soient séparés. Les valeurs élevées des fréquences de ces modes qui correspondent à des vibrations de l'ion libre $[\text{NH}_2]^-$ montrent que le caractère covalent des liaisons gallium-azote est important.

d) — Enfin, la vibration de torsion, "twisting" notée (ρ_t) n'a pas été identifiée à température ordinaire. Normalement très faible, elle n'a pas non plus été observée pour $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$. Si l'on retient l'hypothèse de la "libre rotation" de préférence à une orientation au hasard des groupes $[\text{NH}_2]$ pour expliquer la symétrie T_d du motif $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$, la fréquence ρ_t devra être très basse. A basse température, au contraire, elle doit monter en fréquence et être recherchée parmi les bandes apparaissant entre 100 et 300 cm^{-1} .

Dans le spectre de l'amidure de sodium fondu (30), la bande à 283 cm^{-1} a été attribuée à la libration R_z de mode A_2 (autour de l'axe z). Ce mouvement n'est autre que notre mouvement de "twisting". Cependant, il nous semble difficile de procéder par référence à ce travail dont les résultats apparaissent contestables, la bande à 789 cm^{-1} étant attribuée à R_y , mouvement similaire à un "wagging", alors que dans la monoéthylamine gazeuse le "wagging" est observé à 780 cm^{-1} . Or, une constante de force interne devrait être toujours très supérieure à une constante externe.

V - DISCUSSION DES VIBRATIONS GALLIUM-AZOTE.

Nous partagerons cette discussion en deux paragraphes, l'un concernant les vibrations de valence et l'autre les vibrations de déformation.

a) - Les vibrations de valence sont attendues dans la région 400 à 700 cm^{-1} . Dans les amidoaluminates par exemple, $\nu\text{Al-N}$ est visible en infrarouge vers 650 cm^{-1} (676 cm^{-1} dans $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ alors que dans $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]_\infty^+$, on a $\nu\text{Hg-N}$ vers 560 cm^{-1} et dans les complexes aminés tels $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $\nu\text{Co-N}$ à 470 cm^{-1} .

Nous situons les vibrations de valence gallium-azote dans la région 520 à 600 cm^{-1} . Nous avons vu dans un paragraphe précédent que pour un édifice tétraédrique, on attend deux modes de vibration de valence (fig.16). D'après le tableau de corrélation (tableau XIII) et les tableaux XIV et XV donnant les intensités relatives des modes de vibration suivant la méthode décrite par J. P. MATHIEU et H. POULET (29), on peut prévoir que le spectre infrarouge à température ordinaire doit comporter une bande intense et une bande faible. En ce qui concerne le spectre Raman, on doit observer deux bandes fortes.

Nous savons que l'abaissement de la température diminue la symétrie du groupement tétraédrique. A basse température, la symétrie S_4 proposée lors de l'étude vibrationnelle des groupements $[NH_2]$ conduit à envisager l'éclatement du mode F_2 du groupe T_d en les modes B et E du groupe S_4 , tandis que le mode A_1 de T_d devient le mode A de S_4 . Nous attendons donc, à basse température, pour le spectre infrarouge, deux bandes fortes et une bande faible ou trois bandes fortes et cinq faibles, en tenant compte de l'effet de corrélation, tandis que le spectre Raman devra comporter trois bandes intenses ou quatre bandes fortes et quatre faibles, si l'on tient compte également de l'effet de corrélation.

Expérimentalement, à température ordinaire, nous observons pour le spectre infrarouge une bande forte à 540 cm^{-1} et une bande faible à 565 cm^{-1} , pour le spectre Raman, deux bandes fortes à 556 et 540 cm^{-1} . A basse température, nous constatons que le spectre infrarouge comporte deux bandes fortes à 524 et 545 cm^{-1} et une bande moyenne à 562 cm^{-1} , et que le spectre Raman comporte trois bandes intenses à 545 , 560 et 566 cm^{-1} et trois bandes faibles à 532 , 578 et 574 cm^{-1} (fig. 13).

Ces résultats semblent montrer que l'effet de corrélation ne peut plus être négligé et que l'approximation de gaz orienté n'est plus satisfaisante, ce qu'on pouvait attendre, les motifs $[Ga N_4]$ n'étant pas très individualisés. On peut remarquer cependant que les bandes Raman situées à 566 et 545 cm^{-1} , possédant un rapport de polarisation supérieur à 1 d'après le tableau VIII, peuvent être attribuées respectivement aux modes B et A du groupe S_4 . Il leur correspond comme prévu une bande infrarouge faible à 562 et une forte à 540 cm^{-1} (tableau XVI).

- TABLEAU XVI -
Attribution des vibrations ∇ Ga-N.

IR				R			
300 K		90 K		300 K		20 K	
Td attribution	C _{2h}	S ₄ attribution	C _{2h}	Td attribution	C _{2h}	S ₄ attribution	C _{2h}
A ₁ 565 epf		A 572 epf		A ₁ 574 epf Bg		A 584 f Bg	
		E 562 m Bu		556 F Ag		566 F (1) Ag	
F ₂ 540 F (1)		B 545 F Au		F ₂ 540 F		E 560 F (1) Bg	
		524 m* Bu				B 545 F (1) Ag	
						532 f Bg	

* les λ sont grands d'où l'hypothèse du gaz orienté perd sa validité.

b) — Ce qui vient d'être dit à propos des vibrations de valence doit encore être plus prononcé pour les vibrations de déformation, que l'on attribue aux bandes observées entre 300 et 400 cm⁻¹.

Nous avons vu dans un paragraphe précédent que, pour un édifice tétraédrique, on attend deux modes de vibration de déformation. D'après le tableau de corrélation (tableau XIII) et les tableaux XIV et XV, donnant les intensités relatives des modes de vibration, on peut prévoir que le spectre infrarouge doit comporter une bande intense qui éclate à basse température en deux bandes intenses. Ceci nous permet d'expliquer la bande intense à 390 cm⁻¹, observée sur le spectre effectué à basse température. Le manque de précision des spectres nous empêche de formuler une attribution plus complète pour ces vibrations (tableau XVII).

- TABLEAU XVII -

IR				R			
300 K		90 K		300 K		20 K	
Td attribution	C _{2h}	S ₄ attribution	C _{2h}	Td attribution	C _{2h}	S ₄ attribution	C _{2h}
		B 388				411	
		380 F Au				394	
F ₂ 350 epf Au		E 320 F Bu		E + F ₂ 385 m (1) Ag		B 382 (1)	
300 F Bu		305 F Bu		Bg		350	
						A 327 (1)	

VI — DISCUSSION DES MODES EXTERNES —

Parmi ces modes, ceux qui impliquent les déplacements d'atomes de sodium par rapport aux groupements $\left[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4 \right]^-$ peuvent être considérés comme les vibrations d'un tétraèdre $\left[\text{Na}(\text{NH}_2)_4 \right]$, comme nous l'avons vu au chapitre I à propos de la structure du tétraamidogallate de sodium. Ces vibrations pourraient être observées vers 200 cm^{-1} . Les bandes intenses observées en Raman à 187 et 207 cm^{-1} pourraient représenter les vibrations $\nabla \text{Na-N}$.

C — CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DU GROUPEMENT $\left[\text{NH}_2 \right]$ ET DU GROUPEMENT TETRAEDRIQUE $\left[\text{Ga N}_4 \right]$:

Avant d'entreprendre ce calcul, nous constatons, d'après les démonstrations rassemblées par K. NAKAMOTO (31) qu'il est possible, à partir de l'énergie potentielle et cinétique d'un système, de calculer les fréquences de vibration de celui-ci. L'énergie cinétique est déterminée par les masses des atomes et par leur arrangement géométrique dans le système. L'énergie potentielle, quant à elle, est issue des interactions entre les atomes et est décrite en termes de constantes de force.

Inversement, il est intéressant, à partir des résultats expérimentaux, de remonter aux constantes de force du système.

En utilisant les coordonnées internes de ce système, nous écrivons matriciellement l'énergie potentielle V de la façon suivante :

$$2 V = R F R \quad (1) ,$$

tous les termes de cette équation étant des matrices. R est une matrice colonne renfermant les coordonnées internes du système. Par exemple, pour un système tel que $Y_1 - X - Y_2$, nous avons :

$$R = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_\alpha \end{bmatrix}$$

F, matrice carrée dont l'ordre est égal au nombre de coordonnées internes utilisées, est formée d'éléments qui sont les constantes de force du système. Par exemple, pour un système tel que $Y_1 - X - Y_2$, nous avons :

$$F = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & r_1 & f_{13} \\ f_{21} & f_{22} & r_2 & f_{23} \\ r_1 f_{31} & r_2 f_{32} & r_1 r_2 f_{33} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{bmatrix} \quad (2)$$

où r_1 et r_2 représentent les longueurs des liaisons $X-Y_1$ et $X-Y_2$ à l'équilibre.

E. B. WILSON (32) a montré que l'on peut écrire l'énergie cinétique T sous la forme :

$$2 T = R G^{-1} R \quad (3),$$

tous les termes de l'équation étant des matrices. G^{-1} , matrice carrée inverse dont l'ordre est égal au nombre de coordonnées internes utilisées, sera définie plus loin.

Si les valeurs de l'énergie potentielle et cinétique définie par les équations (1) et (3) sont introduites dans l'équation de NEWTON :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_k} = 0,$$

on obtient l'équation séculaire suivante :

$$\begin{vmatrix} F_{11} - G_{11}^{-1} \lambda & F_{12} - G_{12}^{-1} \lambda & \dots \\ F_{21} - G_{21}^{-1} \lambda & F_{22} - G_{22}^{-1} \lambda & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \equiv |F - G^{-1} \lambda| = 0$$

qui, multipliée à gauche par la matrice G de forme :

$$\begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ G_{21} & G_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \equiv [G]$$

devient :

$$\begin{bmatrix} \sum G_{1t} & F_{t1} & -\lambda & \sum G_{1t} & F_{t2} \dots \dots \\ \sum G_{2t} & F_{t1} & & \sum G_{2t} & F_{t2} - \lambda \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \equiv |GF - E\lambda| = 0 \quad (4),$$

E étant la matrice unité. λ solution de l'équation séculaire, est ici fonction du nombre d'onde selon la relation :

$$\lambda = 4\pi^2 C^2 \bar{\nu}^2 .$$

Si l'on exprime $\bar{\nu}$ en cm^{-1} et les constantes de force en 10^5 dynes/cm ou en $\text{md}/\text{\AA}$, on trouve :

$$\lambda = 0,588851 \left(\frac{\bar{\nu}}{1000} \right)^2 \quad (5) .$$

On construit la matrice G en posant que $G = B M^{-1}$. La matrice diagonale inverse M^{-1} est alors formée par les inverses des masses atomiques des atomes du système et la matrice B est définie selon la relation :

$$R = BX ,$$

R et X étant respectivement des matrices constituées par les coordonnées internes et rectangulaires des atomes. Les éléments de la matrice G ont été calculés par J.C.DECIUS (33, 34, 35) pour tous les systèmes.

La forme des matrices F et G se simplifie en fonction des propriétés du système et particulièrement en raison de l'égalité nécessaire de certaines coordonnées internes.

a) - Calcul des constantes de force du groupement $[\text{NH}_2]$:

Nous supposons dans ces calculs que le groupement $[\text{NH}_2]$ est isolé du reste du réseau et mécaniquement stable et que sa symétrie est C_{2v} . Il possède ainsi deux modes de vibrations A_1 et B_2 .

D'après K. NAKAMOTO (31), nous avons pour les vibrations de mode A_1 :

$$F_1 \equiv \begin{bmatrix} f_r + f_{rr} & \sqrt{2} r f_{r\alpha} \\ \sqrt{2} r f_{r\alpha} & r^2 f_{\alpha} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad G_1 \equiv \begin{bmatrix} \mu_y + \mu_x (1 + \cos \alpha) & -\frac{\sqrt{2}}{r} \mu_x \sin \alpha \\ -\frac{\sqrt{2}}{r} \mu_x \sin \alpha & \frac{2}{r^2} [\mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha)] \end{bmatrix}$$

et pour les vibrations de mode B_2 :

$$F_2 \equiv \begin{bmatrix} f_r - f_{rr} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad G_2 \equiv \begin{bmatrix} \mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha) \end{bmatrix}.$$

Les matrices G et F s'écrivent donc sous la forme :

$$G \equiv \begin{bmatrix} G_1 & 0 \\ 0 & G_2 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \mu_y + \mu_x (1 + \cos \alpha) & -\frac{\sqrt{2}}{r} \mu_x \sin \alpha & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{r} \mu_x \sin \alpha & \frac{2}{r^2} [\mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha)] & 0 \\ 0 & 0 & \mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha) \end{bmatrix}$$

$$F \equiv \begin{bmatrix} F_1 & 0 \\ 0 & F_2 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} f_r + f_{rr} & r\sqrt{2} f_{r\alpha} & 0 \\ r\sqrt{2} f_{r\alpha} & r^2 f_{\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & f_r - f_{rr} \end{bmatrix}.$$

Dans ces matrices, μ_y est l'inverse de la masse atomique de l'hydrogène, μ_x l'inverse de la masse atomique de l'azote, r la distance $\overline{\text{NH}}$, α = l'angle $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$, f_r la constante de force de la liaison N-H, f_{rr} la cons-

tante de force de l'interaction entre les liaisons N-H, f_α la constante de force angulaire et $f_{r\alpha}$ la constante de force d'interaction entre les liaisons N-H et l'angle $\widehat{\text{HNH}}$.

La résolution de l'équation matricielle (4) nous conduit aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda_3 &= F_{33} \quad G_{33} \\ \text{et } \lambda^2 - \lambda (F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22} + 2 F_{12} G_{12}) + (F_{11} F_{22} - F_{12}^2) \\ &\quad (G_{11} G_{12} - G_{12}^2) = 0 . \end{aligned} \quad (6)$$

Dans le cas du groupement $[\text{NH}_2]$, plusieurs simplifications peuvent intervenir : l'interaction entre les liaisons et l'angle est très faible, nous pouvons donc la négliger. Le terme G_{12}^2 est également très faible devant le produit $G_{11} G_{22}$, ceci étant dû à la faible masse atomique de l'hydrogène devant celle de l'azote. Nous obtenons alors pour les équations (6) :

$$\begin{aligned} \lambda_2 - \lambda (F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22}) + F_{11} F_{22} G_{11} G_{22} &= 0 \\ (\lambda - F_{11} G_{11}) (\lambda - F_{22} G_{22}) &= 0 , \end{aligned}$$

ce qui donne les solutions de l'équation séculaire sous la forme générale :

$$\lambda_i \simeq F_{ii} G_{ii}, \quad i \text{ de } 1 \text{ à } 3 \quad (7) .$$

De cette dernière équation, résulte le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &\simeq (f_r + f_{rr}) (\mu_y + \mu_x (1 + \cos \alpha)) \\ \lambda_2 &\simeq 2 f_\alpha (\mu_x + \mu_x (1 - \cos \alpha)) \\ \lambda_3 &\simeq (f_r - f_{rr}) (\mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha)) . \end{aligned}$$

En résolvant ce système par rapport aux constantes de force, nous pouvons écrire :

$$f_r = 1/2 \left[\frac{\lambda_1}{\mu_y + \mu_x (1 + \cos \alpha)} + \frac{\lambda_3}{\mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha)} \right]$$

$$f_{rr} = 1/2 \left[\frac{\lambda_1}{\mu_y + \mu_x (1 + \cos \alpha)} - \frac{\lambda_3}{\mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha)} \right]$$

$$f_\alpha = 1/2 \left[\frac{\lambda_2}{\mu_y + \mu_x (1 - \cos \alpha)} \right] .$$

En appliquant ce système d'équations aux différents résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de notre étude, nous avons calculé les constantes de force rassemblées dans le tableau XVIII. Les calculs sont effectués avec l'angle moyen $\widehat{\text{HNH}}$ (96°) trouvé au chapitre I par diffraction X.

- TABLEAU XVIII -

	Na Ga(NH ₂) ₄	Na Al(NH ₂) ₄	Na Ga (NH ₂) ₅	
			a	b
	md / Å	md / Å	md / Å	md / Å
f_r	6,05	6,16	6,00	5,75
f_{rr}	0,16	0,16	0,10	0,13
f_α	0,64	0,67	0,69	0,66

b) - Calcul des constantes de force des liaisons gallium-azote :

Nous supposerons dans ces calculs que le groupement $[\text{Ga N}_4]$ est isolé du reste du réseau et mécaniquement stable et que sa symétrie est Td. Il possède ainsi trois modes de vibration : A_1 , E et F_2 .

Nous avons pour la vibration de mode A_1 :

$$F_1 \equiv \begin{bmatrix} f_r + 3 f_{rr} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad G_1 \equiv \begin{bmatrix} \mu_x \end{bmatrix} ,$$

pour la vibration de mode E :

$$F_2 \equiv \begin{bmatrix} r^2 (f_{\alpha} - 2 f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha}') \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad G_2 \equiv \begin{bmatrix} \frac{3\mu_y}{r^2} \end{bmatrix}$$

et pour les vibrations de mode F_2 :

$$F_3 \equiv \begin{bmatrix} f_r - f_{rr} & \sqrt{2} r (f_{r\alpha} - f_{r\alpha}') \\ \sqrt{2} r (f_{r\alpha} - f_{r\alpha}') & r^2 (f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}') \end{bmatrix}$$

$$\text{et} \quad G_3 \equiv \begin{bmatrix} \mu_y + 4/3 \mu_x & -8/3 \mu_x \\ -8/3 \mu_x & \frac{1}{r^2} \left(\frac{16}{3} \mu_x + 2 \mu_y \right) \end{bmatrix} .$$

Les matrices F et G s'écrivent donc sous la forme :

$$F \equiv \begin{bmatrix} F_1 & 0 & 0 \\ 0 & F_2 & 0 \\ 0 & 0 & F_3 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} f_r + 3f_{rr} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 (f_{\alpha} - 2f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha}') & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_r - f_{rr} & r\sqrt{2}(f_{r\alpha} - f_{r\alpha}') \\ 0 & 0 & r\sqrt{2}(f_{r\alpha} - f_{r\alpha}') & r^2(f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}') \end{bmatrix}$$

$$G \equiv \begin{bmatrix} G_1 & 0 & 0 \\ 0 & G_2 & 0 \\ 0 & 0 & G_3 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \mu_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3\mu_y}{r^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_y + 4/3 \mu_x & -\frac{8}{3r} \mu_x \\ 0 & 0 & -\frac{8}{3r} \mu_x & \frac{1}{r^2} \left(\frac{16}{3} \mu_x + 2 \mu_y \right) \end{bmatrix} .$$

Dans ces matrices, μ_y est l'inverse de la masse atomique de l'azote, μ_x l'inverse de la masse du gallium, r la distance moyenne gallium-azote et $f_r, f_{rr}, f_{r\alpha}, f_{r\alpha}', f_{\alpha\alpha}, f_{\alpha\alpha}'$, les constantes de force du groupement $[\text{Ga N}_4]$.

La résolution de l'équation matricielle (4) conduit à l'équation suivante :

$$(A - \lambda) (B - \lambda) (\lambda^2 - \lambda(C+F) + CF - ED) = 0 \quad (8)$$

avec :

$$A = \mu_y (f_r + 3 f_{rr})$$

$$B = 3 \mu_y (f_{\alpha} - 2 f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha'})$$

$$C = (\mu_y + 4/3 \mu_x) (f_r - f_{rr}) - \frac{8\sqrt{2}}{3} \mu_x (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'})$$

$$D = r\sqrt{2} (\mu_y + 4/3 \mu_x) (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) - \frac{8}{3r} \mu_x (f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha'})$$

$$E = -8/3 r \mu_x (f_r - f_{rr}) + \frac{\sqrt{2}}{r} (\frac{16}{3} \mu_x + 2 \mu_y) (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'})$$

$$F = -8/3 \mu_x \sqrt{2} (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) + (\frac{16}{3} \mu_x + 2 \mu_y) (f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha'})$$

La résolution de l'équation (8) nous donne les solutions suivantes :

$$\lambda_1 = A$$

$$\lambda_2 = B$$

$$\lambda_3 = \frac{C + F - \sqrt{\Delta}}{2} \quad (9)$$

$$\lambda_4 = \frac{C + F + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\text{avec } \Delta = (C+F)^2 - 4(CF - ED)$$

On remarque que λ_1 et λ_4 représentent les vibrations de valence et que λ_2 et λ_3 représentent les vibrations de déformation du tétraèdre $[\text{Ga N}_4]$.

Notre but n'étant pas de calculer les fréquences de vibration mais de remonter aux constantes de force du tétraèdre $[Ga N_4]$, nous sommes donc devant un système indéterminé que seules des approximations peuvent nous permettre de résoudre.

Nous supposons que les interactions angle-liaison sont faibles et peuvent être négligées, que la contribution des constantes de force de déformation d'angle aux fréquences des vibrations de valence est négligeable et qu'il en est de même pour les vibrations de déformation. Ce qui nous donne pour λ_3 et λ_4 :

$$\lambda_3 \approx F$$

$$\lambda_4 \approx C$$

Nous obtenons alors :

$$\left[\begin{array}{l} \lambda_1 \approx \mu_y (f_r + 3 f_{rr}) \quad \text{pour le mode } A_1 \\ \lambda_2 \approx 3\mu_y (f_\alpha - 2 f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha'}) \quad \text{pour le mode } E \\ \lambda_3 \approx (16/3\mu_x + 2\mu_y) (f_\alpha - f_{\alpha\alpha'}) \\ \lambda_4 \approx (\mu_y + 4/3\mu_x) (f_r - f_{rr}) \end{array} \right] \quad \text{pour les modes } F_2 \quad (10)$$

Pour les constantes de force des vibrations de valence, nous

avons :

$$f_r \approx \frac{\lambda_4 + 1/3 \lambda_1 (1 + 4/3 \frac{\mu_x}{\mu_y})}{4/3 \mu_y + 16/9 \mu_x} \quad (11)$$

$$f_{rr} \approx \frac{\lambda_1 - \mu_y f_r}{3\mu_y}$$

En ce qui concerne les constantes de force des vibrations de déformation, le système d'équation est encore indéterminé ; on peut le résoudre en posant $f_{\alpha} = f_{\alpha\alpha'}$ égal à $f_{\alpha\alpha\alpha'}$,

$$\begin{aligned} \text{d'où : } f_{\alpha\alpha\alpha'} &\approx \frac{\lambda_3}{16/3\mu_x + 2\mu_y} \\ \text{et } f_{\alpha\alpha} &\approx \frac{-\lambda_2 + 3\mu_y f_{\alpha\alpha\alpha'}}{6\mu_y} \end{aligned} \quad (12)$$

En appliquant ce système d'équation aux résultats expérimentaux obtenus pour le tétraamidogallate de sodium, nous pouvons calculer les constantes de force rassemblées dans le tableau XIX.

- TABLEAU XIX -

f_r	2,11	f_{rr}	0,15	$f_{\alpha\alpha\alpha'}$	0,41
-------	------	----------	------	---------------------------	------

Toutefois, dans le cas des vibrations de déformation, nous n'avons pu calculer que la constante de force moyenne $f_{\alpha\alpha\alpha'}$, étant donné l'imprécision des spectres observés pour les vibrations δ Ga - N.

D - CONCLUSIONS -

De cette étude, nous pouvons tirer un certain nombre de conclusions sur la symétrie du groupement $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ et sur la nature de la liaison métal-azote.

Il nous semble raisonnable d'envisager l'existence d'un ion $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ ayant approximativement la symétrie S_4 à basse température, qui, du fait de la "libre rotation" des groupements $[\text{NH}_2]$, aurait la symétrie T_d à température ordinaire. Cette hypothèse permet d'expliquer de façon satisfaisante les spectres infrarouge et Raman observés.

Nous avons montré que le caractère covalent des liaisons gallium-azote est important. Cela se manifeste par les valeurs élevées des fréquences des vibrations de balancement ρ_w et ρ_r du groupement $[\text{NH}_2]$. Nous avons pu déterminer la constante de force de la liaison gallium-azote à $2,1 \text{ md}/\text{\AA}$. Elle se situe entre celles des liaisons platine-azote et mercure-azote (31).

Dans le paragraphe précédent, la constante de force f_r du groupement $[\text{NH}_2]$ a été évaluée dans le cas de $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ à $6,16 \text{ md}/\text{\AA}$ et dans le cas de $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ à $6,05 \text{ md}/\text{\AA}$. Comme nous savons que le pouvoir polarisant du cation Ga^{+++} ($Z_e/r^2=8$) est inférieur à celui de Al^{+++} ($Z_e/r^2=12$), nous pouvons prévoir la légère baisse de f_r observée dans le cas de $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$. Nous pouvons remarquer, d'après les résultats trouvés par R. BREC (19) que les constantes de force évoluent assez peu dans une série, témoignant par là du fait que l'influence essentielle, sur les vibrations N-H, n'est pas celle de l'alcalin, mais celle de l'élément coordinateur central.

■■■■■■

CH A P I T R E I I I

REACTIONS ACIDO-BASIQUES AU SEIN DE L'AMMONIAC LIQUIDE .

LE PENTAAMIDOALUMINATE $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$

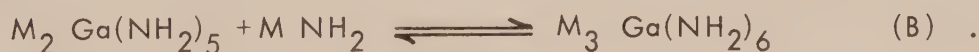
ET LE PENTAAMIDOGALLATE $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$.

Pour les amidogallates en solution dans l'ammoniac liquide, nous pouvons prévoir, d'un point de vue purement théorique, toute une série d'équilibres en fonction de l'acidité ou de la basicité dans ce milieu. Deux possibilités d'évolution sont à considérer :

— par augmentation de l'acidité, l'amidure de gallium doit précipiter selon :



— par augmentation de la basicité, divers équilibres sont possibles et notamment :



La première proposition a permis à R. GUARINO et J. ROUXEL (7) d'obtenir pour la première fois l'amidure de gallium.

L'étude systématique du comportement de solutions d'amidogallates, en présence de quantités croissantes d'amidure alcalin, devait nous conduire à caractériser, au voisinage du rapport $\text{Na}/\text{Ga} = 2$, un nouveau type de dérivé.

R. BREC a obtenu dans des conditions analogues le pentaamidoaluminate de sodium (36).

I — OBTENTION DU PENTAAMIDOGALLATE DE SODIUM —

Le tétraamidogallate $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ a été obtenu en présence d'un excès de gallium et en l'absence d'amidure de sodium. Les diagrammes X, les spectres infrarouge, et surtout la constance des rapports Na/Ga pour diverses préparations, excluent la présence d'amidure de sodium.

Nous avons étudié de façon systématique le comportement de solutions d'amidogallate $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ en présence de quantités croissantes d'amidure de sodium jusqu'à ce que la saturation soit atteinte pour cet amidure. L'évaporation des solutions saturées mène à des cristaux translucides, en forme de bâtonnets et donc d'aspect très différent de celui des plaquettes $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$. Les solutions non saturées mènent à un dépôt de cristaux des deux types.

Une analyse chimique réalisée sur des cristaux triés à la pince permet de faire correspondre aux bâtonnets la formulation $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$: les valeurs expérimentales comparées aux valeurs théoriques impliquées par une telle formule sont en effet les suivantes :

	Na	Ga	N
% théor.	23,5	35,7	35,7
% exp.	$24 \pm 0,5$	36 ± 2	34 ± 2

Aucune autre phase n'a pu être décelée. Les diagrammes X présentent toujours les spectres juxtaposés de $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$.

II — PARAMETRES CRISTALLINS DU PENTAAMIDOGALLATE DE SODIUM —

Les cristaux sont de symétrie triclinique. Les paramètres déterminés à partir des diagrammes de Weissenberg et de précession de Buerger, prennent après affinage sur spectre de poudre les valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 15,29 \pm 0,05 \text{ \AA} & b &= 6,75 \pm 0,01 \text{ \AA} & c &= 19,48 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ \alpha &= 90^\circ 10' \pm 10' & \beta &= 129^\circ 50' \pm 20' & \gamma &= 90^\circ 10' \pm 10' . \end{aligned}$$

La densité implique la présence de huit motifs par maille ($d_{\text{mes.}} = 1,70 \pm 0,10$, $d_{\text{th.}} = 1,68$).

Ces paramètres montrent que la maille est pseudo-monoclinique. Par ailleurs, la valeur de $\cos \beta = 0,645$, très peu différente de celle de $c/2a = 0,637$, permet le passage de la maille pseudo-monoclinique à une maille pseudo-orthorhombique, face C centrée, de paramètres :

$$a = 23,50 \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad b = 19,48 \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad c = 6,75 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Le passage de la maille triclinique à la maille orthorhombique est donné par l'équation matricielle :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_{\text{orthorhombique}} = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_{\text{triclinique}} .$$

Les valeurs des paramètres de la maille orthorhombique sont très proches de celles obtenues par R. BREC pour $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ de symétrie orthorhombique (36) ($a = 23,56 \text{ \AA}$, $b = 19,49 \text{ \AA}$, $c = 6,78 \text{ \AA}$). La maille

de $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ apparaît comme une distorsion triclinique de celle du pentaamidoaluminate. Dans les deux cas, il y a d'ailleurs 16 groupements formulaires par maille.

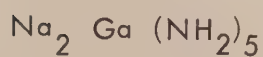
Le tableau XX rend compte du spectre de poudre de $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$. Puisque $\alpha \neq \gamma \neq 90^\circ$, l'indexation est donnée en système monoclinique.

Pour obtenir en système triclinique tous les indices des plans participant à une réflexion donnée, il suffit de considérer qu'à toute réflexion $h k l$, il s'ajoute $h \bar{k} l$, et à $\bar{h} k l$ s'ajoutent $h k \bar{l}$, $\bar{h} \bar{k} l$, $h \bar{k} \bar{l}$.

III – SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE DU PENTAAMIDOALUMINATE DE SODIUM –

Nous avons réalisé les spectres infrarouge de $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$, entre 4000 et 400 cm^{-1} , en opérant en cellule étanche sur des suspensions dans le nujol et le fluorolube (fig. 17). Ces spectres permettent en effet d'envisager quelques hypothèses d'ordre structural et confirment d'autre part la formulation $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$. Aucune bande correspondant aux groupements $[\text{NH}_3]$ ou $[\text{NH}_2^-]$ ne se manifeste : une formule du type $\text{Ga}(\text{NH}_2)(\text{NHNa})_2, 2 \text{NH}_3$, bien que théoriquement possible, est à rejeter. Le résultat essentiel de l'étude infrarouge est la connaissance de deux types de groupement $[\text{NH}_2]$. Le tableau XXI rend compte de l'attribution des bandes.

- TABLEAU XX -



$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
7,49	7,48 ₅	0 0 2	tf				
5,88	5,87 ₅	2 0 0	tf	2,782	$\begin{Bmatrix} 2,777 \\ 2,796 \\ 2,774 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \ 1 \ 4 \\ 0 \ 2 \ 3 \\ \bar{2} \ 2 \ 4 \end{Bmatrix}$	M
5,54	5,55	$\bar{1} \ 1 \ 2$	F				
5,04	$\begin{Bmatrix} 5,02 \\ 5,01 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \ 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \ 2 \end{Bmatrix}$	TF	2,698	$\begin{Bmatrix} 2,698 \\ 2,714 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{1} \ 2 \ 4 \\ 2 \ 2 \ 1 \end{Bmatrix}$	M
4,46	$\begin{Bmatrix} 4,49 \\ 4,43 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{1} \ 0 \ 4 \\ 2 \ 1 \ 0 \end{Bmatrix}$	F	2,467	2,471	2 2 2	F
4,03	4,03	1 1 2	M	2,431	$\begin{Bmatrix} 2,415 \\ 2,442 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4 \ 1 \ 1 \\ \bar{2} \ 1 \ 7 \end{Bmatrix}$	tf
3,748	3,740	$\bar{1} \ 1 \ 4$	M	2,293	$\begin{Bmatrix} 2,282 \\ 2,293 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4 \ 0 \ 2 \\ \bar{2} \ 2 \ 6 \end{Bmatrix}$	tf
3,644	3,629	2 0 2	M				
3,368	$\begin{Bmatrix} 3,375 \\ 3,340 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \ 2 \ 0 \\ \bar{2} \ 1 \ 5 \end{Bmatrix}$	F	2,174	$\begin{Bmatrix} 2,172 \\ 2,174 \\ 2,162 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{1} \ 2 \ 6 \\ 1 \ 0 \ 6 \\ 4 \ 1 \ 2 \end{Bmatrix}$	tf
3,281	$\begin{Bmatrix} 3,273 \\ 3,292 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \ 1 \ 4 \\ 0 \ 2 \ 1 \end{Bmatrix}$	F	2,093	2,101	2 3 0	tf
3,207	$\begin{Bmatrix} 3,196 \\ 3,189 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2 \ 1 \ 2 \\ \bar{1} \ 2 \ 2 \end{Bmatrix}$	F	2,046	$\begin{Bmatrix} 2,051 \\ 2,039 \\ 2,053 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \ 3 \ 3 \\ 0 \ 1 \ 7 \\ 1 \ 3 \ 2 \end{Bmatrix}$	tf
3,089	$\begin{Bmatrix} 3,045 \\ 3,077 \\ 3,060 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{1} \ 1 \ 5 \\ 0 \ 2 \ 2 \\ 1 \ 2 \ 1 \end{Bmatrix}$	F	2,003	$\begin{Bmatrix} 2,017 \\ 2,012 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3 \ 1 \ 4 \\ \bar{1} \ 3 \ 4 \end{Bmatrix}$	tf
	$\begin{Bmatrix} 2,926 \\ 2,926 \\ 2,937 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{3} \ 1 \ 6 \\ 2 \ 2 \ 0 \\ 4 \ 0 \ 0 \end{Bmatrix}$	M	1,893	1,891	4 2 2	tf
2,923				1,870	$\begin{Bmatrix} 1,871 \\ 1,870 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \ 0 \ 8 \\ \bar{2} \ 2 \ 8 \end{Bmatrix}$	tf
2,839	$\begin{Bmatrix} 2,837 \\ 2,837 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{1} \ 0 \ 6 \\ \bar{2} \ 1 \ 6 \end{Bmatrix}$	M	1,850	$\begin{Bmatrix} 1,849 \\ 1,845 \\ 1,847 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \bar{3} \ 3 \ 6 \\ 5 \ 1 \ 2 \\ \bar{3} \ 0 \ 10 \end{Bmatrix}$	tf
				1,803	$\begin{Bmatrix} 1,803 \\ 1,810 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \ 1 \ 8 \\ 1 \ 3 \ 4 \end{Bmatrix}$	tf

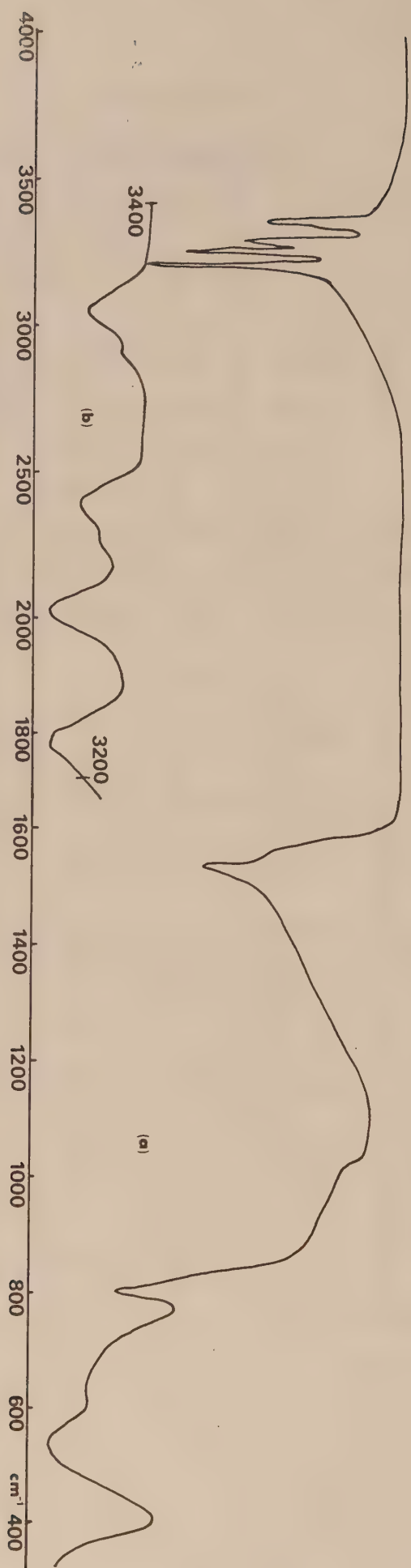


Fig. 17.— Spectres infrarouge de $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$.

(a) — Spectres non étalés.

(b) — Spectres étalés, dans la région 3400 à 3200 cm^{-1} .

- TABLEAU XXI -

$\left. \begin{array}{l} 3360 \text{ cm}^{-1} \\ 3340 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \nu_a \quad (a)$	$3260 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_a \quad (b)$	$1580 \text{ cm}^{-1} \quad \delta \quad (a)$
$\left. \begin{array}{l} 3290 \text{ cm}^{-1} \\ 3280 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \nu_s \quad (a)$	$3210 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_s \quad (b)$	$1545 \text{ cm}^{-1} \quad \delta \quad (b)$

1°) - Région allant de 4000 à 1000 cm^{-1} :

Les bandes à 3360 et 3340 cm^{-1} d'une part, 3290 et 3280 cm^{-1} d'autre part, correspondent respectivement aux vibrations antisymétriques et symétriques de valence d'un groupement $[\text{NH}_2]$, noté (a), chacune ayant subi un éclatement par effet de cristal. L'écart moyen $\nu_a - \nu_s = 65 \text{ cm}^{-1}$ a la valeur habituellement observée (27). Les bandes à 3260 et 3210 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations ν_a et ν_s d'un groupement $[\text{NH}_2]$, noté (b). Les vibrations de déformation correspondantes apparaissent à 1580 et 1545 cm^{-1} .

2°) - Région allant de 1000 à 400 cm^{-1} :

L'attribution des bandes est faite par référence à l'étude vibrationnelle du tétraamidogallate de sodium : la bande à 810 cm^{-1} est attribuée au balancement $\rho_w(\text{NH}_2)$ et la bande à 630 cm^{-1} au "rocking" $\rho_r(\text{NH}_2)$. La vibration $\nu \text{ Ga-N}$ se manifeste à 560 cm^{-1} .

IV - ESSAIS DE DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ ET $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ -

R. BREC a reconnu pour $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ une maille de symétrie orthorhombique dont nous avons rappelé au paragraphe II les paramètres.

Le spectre infrarouge (tableau XXII) établit, comme dans le cas de $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$, la présence de deux types de groupements $[\text{NH}_2]$.

— TABLEAU XXII —

fréquences	attribution		
3374 m 3361 m	}	ν_a	NH_2 (a)
3315 m 3303 m			NH_2 (a)
3260 F		ν_a	NH_2 (b)
3215 F		ν_s	NH_2 (b)
1556 m 1541 m		δ	NH_2

En dépit du nombre élevé de groupements formulaires par maille élémentaire, nous avons tenté une étude structurale par diffraction X. L'obtention de $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ justifiait cette tentative : en cas d'isotypie reconnue pour les deux dérivés, leur étude simultanée est susceptible de mener plus rapidement à un résultat positif.

Le tableau XXIII rend compte de l'indexation des différentes distances interréticulaires observées sur les spectres de poudre. Les conditions d'existence observées pour les différentes taches sont, dans le cas de $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$:

$$h \ k \ l \quad \text{avec } h + k = 2n$$

$$h \ k \ 0 \quad \text{avec } h = 2n \text{ et } k = 2n$$

$$0 \ 0 \ l \quad \text{avec } l = 2n.$$

Seul le groupe C_{mma} n'est pas incompatible avec les extinctions observées.

- TABLEAU XXIII -



$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
7,49	7,48	2 2 0	m				
5,88	5,89	4 0 0	ttf	2,128	[2,125	4 8 1]	tf
5,54	5,55	0 2 1	F		[2,134	1 7 2]	
5,01	[5,03	4 2 0]	TF	2,100	[2,124	1 3 3]	f
4,68	[5,02	2 2 1]			[2,110	4 0 3]	
4,46	[4,67	1 3 1]	tf	2,052	[2,043	1 9 1]	f
	[4,47	2 4 0]			[2,060	9 1 2]	
	[4,45	4 0 1]	F		[2,058	3 3 3]	
4,02	[4,04	4 2 1]	m		[2,031	11 1 1]	
	[4,02	3 3 1]		2,027	[2,022	10 4 1]	tf
3,743	[3,739	4 4 0]	m		[2,020	8 4 2]	
	[3,736	2 4 1]			[2,026	5 1 3]	
3,635	3,638	6 2 0	m		[2,033	7 5 2]	
3,316	3,318	5 3 1	m	1,972	[1,971	6 8 1]	tf
3,275	3,274	4 4 1	f		[1,973	9 3 1]	
3,201	[3,206	6 2 1]	f	1,908	[1,969	0 8 2]	m
	[3,199	0 2 2]		1,892	[1,910	20 0 1]	tf
3,100	3,091	3 5 1	f		[1,897	10 2 2]	
3,047	3,049	6 4 0	f		[1,894	3 5 3]	f
2,971	[2,979	7 1 1]	f	1,869	[1,870	8 8 0]	
	[2,977	1 3 2]			[1,868	4 8 2]	
2,920	2,914	0 6 1	m		[1,867	7 1 3]	
2,837	2,830	4 6 0	m	1,846	[1,851	12 2 1]	f
2,787	2,781	6 4 1	m		[1,839	0 6 3]	
	[2,731	7 3 1]			[1,851	21 0 1]	
2,730	[2,737	5 5 2]	m		[1,830	9 7 1]	
	[2,724	5 1 2]		1,827	[1,832	10 6 1]	f
2,614	2,611	4 6 1	tf		[1,827	9 5 2]	
2,534	[2,531	5 3 2]	f		[1,829	2 6 3]	
	[2,536	1 5 2]			[1,831	8 6 2]	
2,503	[2,493	6 6 0]	ttf	1,802	[1,806	11 5 1]	m
	[2,511	4 4 2]			[1,802	8 8 1]	
2,473	2,480	6 2 2	ttf		[1,808	7 7 1]	
	[2,420	0 8 0]		1,759	[1,801	7 3 3]	m
2,426	[2,423	9 1 1]	m		[1,760	6 8 2]	
	[2,426	3 5 2]		1,738	[1,763	8 2 3]	tf
2,380	2,379	7 5 1	f		[1,736	61 0 0]	
2,343	[2,340	6 6 1]	f		[1,743	13 1 1]	
	[2,337	0 6 2]		1,691	[1,688	10 8 0]	tf
2,285	[2,289	10 2 0]	f		[1,695	0 0 4]	
	[2,284	9 3 1]			[1,690	13 3 1]	
	[2,238	4 8 0]		1,668	[1,664	31 1 1]	tf
	[2,238	2 8 2]			[1,673	12 2 2]	
2,245	2,250	5 7 1	f		[1,669	0 2 4]	
	2,240	7 3 1		1,625	[1,628	12 6 1]	f
	[2,243	5 5 2]			[1,629	4 0 4]	
2,169	[2,169	10 2 1]	tf				
	[2,167	8 2 2]					
	[2,172	4 6 2]					

Pour $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$, nous ne pouvons choisir entre les deux groupes P_1 et $P_{\bar{1}}$.

Etant donné les valeurs des paramètres, nous avons considéré en première approximation que nous pouvions tenter un essai de détermination structurale dans le groupe orthorhombique du pentaamidoaluminate de sodium.

Les mesures ont été faites sur un cristal de pentaamidogallate en forme de bâtonnet (cliché F), de dimensions $0,2 \times 0,3 \times 0,3$ mm. Les spectres de Weissenberg intégrés, relatifs aux plans $h\ 0\ l$, $h\ 1\ l$, $h\ 2\ l$, $h\ 3\ l$ du système triclinique, ont été enregistrés : 956 réflexions indépendantes non nulles ont été mesurées. A l'aide de la matrice de passage décrite précédemment, ceci nous permet de conserver 256 valeurs indépendantes, chacune étant la moyenne de quatre des précédentes ($h\ k\ l$, $\bar{h}\ k\ l$, $h\ k\ \bar{l}$, $\bar{h}\ k\ \bar{l}$).

Les premiers calculs effectués dans ces conditions nous permettent de placer un seul atome de gallium en position $8n\ (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z = 0,42)$. Le facteur de confiance s'établit alors à 35 %. De multiples essais faits ensuite n'ont pas permis de préciser davantage la structure, en plaçant en particulier les autres atomes de gallium.

V — CONCLUSIONS.

Les réactions acido-basiques dans l'ammoniac liquide nous ont permis de définir un nouveau composé, $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ dont l'étude par spectrométrie infrarouge montre qu'il possède deux types de groupements $[\text{NH}_2]$. Rapprochés de la formulation en $\text{M}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$, ces deux types de groupements suggèrent une coordinence octaédrique du gallium, selon laquelle les octaèdres $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_6]^{---}$ sont condensés les uns sur les autres, en groupes de deux octaèdres de manière à partager une arête ou en chaînes infinies pour partager deux sommets. Sommets partagés et sommets libres (fig. 18) corres-

pondraient alors aux deux types de groupements $[\text{NH}_2]$. Ces modèles permettent de prévoir les positions des atomes de gallium, voisins de celui que nous avons pu placer. Or tous les essais d'introduction de ces atomes se sont révélés négatifs. Cet insuccès n'était pas inattendu, eu égard à la complexité du modèle structural et au grand nombre d'atomes à placer.

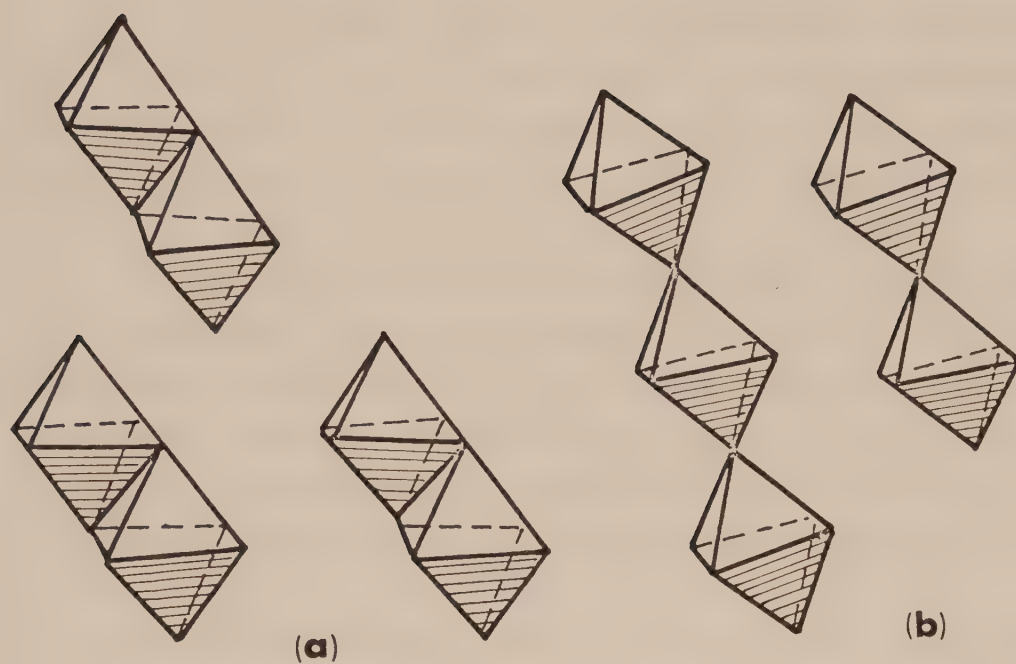


Fig. 18.— Condensation d'octaèdres :

(a) : par une arête

(b) : en chaîne infinie.

La seule possibilité restante est alors un édifice construit sur des tétraèdres $\left[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4\right]^-$ comme précédemment, des ions Na^+ et $\left[\text{NH}_2\right]^-$ supplémentaires existant entre les tétraèdres. Or on sait que les orthosilicates alcalins dont le modèle structural est très proche (tétraèdres $\left[\text{SiO}_4\right]$ et ions alcalins) acceptent aussi facilement des anions ou des cations supplémentaires.

|||||||

CONCLUSION

■■■■■■■■■■

Les difficultés inhérentes à toute manipulation dans l'ammoniac liquide expliquent le faible développement de la chimie des amidures métalliques. Cependant, la méthode de préparation mise au point au laboratoire a fait ici une nouvelle fois la preuve de son caractère très général.

Deux phases ont été obtenues dans chaque système Na-Al-NH₂ et Na-Ga-NH₂ : la première concerne NaAl(NH₂)₄ et NaGa(NH₂)₄ élaborées par réaction entre l'aluminium ou le gallium et une solution de sodium dans l'ammoniac liquide selon un processus que l'on peut ramener à une synthèse ammonothermale, la seconde concerne Na₂Al(NH₂)₅ et Na₂Ga(NH₂)₅ obtenues par réaction acido-basique à partir des précédentes.

L'étude structurale réalisée par diffraction X à partir de sommations de Fourier et de Patterson permet de caractériser des édifices construits à partir de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ ou $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ et d'ions alcalins. Tétraèdres et ions alcalins s'équilibrent seuls dans le cas des tétraamidométallates, mais dans les phases $\text{M}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ et $\text{M}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$, le réseau accepte de façon interstitielle des ions M^+ et $[\text{NH}_2]^-$. Ce modèle structural commun, rapproché des résultats obtenus par P. PALVADEAU (21) dans le cas des amidoaluminates alcalinoterreux, permet de proposer une systématique structurale générale : la présence constante de tétraèdres $[\text{M}(\text{NH}_2)_4]^-$ entre lesquels se situent les ions alcalins, alcalinoterreux, voire des groupements $[\text{NH}_2]$ supplémentaires ou des molécules d'ammoniac de cristallisation.

L'étude vibrationnelle par spectrométries infrarouge et Raman apporte deux types de renseignements concernant la symétrie des polyèdres de coordination et la nature de la liaison métal-azote.

C'est ainsi qu'il semble raisonnable d'envisager l'existence d'un ion $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$, ayant la symétrie S_4 à basse température, mais prenant à la température ordinaire la symétrie T_d , du fait de la libre rotation des groupements $[\text{NH}_2]$.

Le caractère covalent des liaisons gallium-azote est important. Cela se manifeste notamment par les fréquences élevées des vibrations de balancement ρ_w et ρ_r du groupement $[\text{NH}_2]$. Il est possible de classer les éléments métalliques dans un certain ordre en fonction du caractère de la liaison métal-azote. L'évolution des constantes de force des liaisons M-N est à ce titre très significative.

Il convient de noter par ailleurs, en replaçant nos résultats dans le cadre du travail d'ensemble réalisé au laboratoire sur les amidométallates, que, dans une série donnée, par exemple $\text{MAl}(\text{NH}_2)_4$ avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, les constantes de force évoluent peu, témoignant par là du fait que l'influence essentielle sur les vibrations N-H n'est pas celle de l'alcalin, mais celle de l'élément coordinateur central. Ceci explique et justifie tout à la fois les conclusions générales qui peuvent être dégagées sur la base de systèmes tels que les nôtres où intervient un seul et même alcalin.

■■■■■■

BIBLIOGRAPHIE

■■■■■■■

- 1 - R. BREC et J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim., 1968, n° 7, p. 2721.
- 2 - P. PALVADEAU et J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim., 1970, n° 2, p. 480.
- 3 - L. BRISSEAU et J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim., 1971, n° 6, p. 2000.
- 4 - P. CHEVALIER et J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim., 1972, n° 1, p. 111.
- 5 - R. GUARINO et J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim., 1969, n° 7, p. 2284.
- 6 - R. BREC et J. ROUXEL.— C.R. 1967, 264 C, p. 512.
- 7 - R. GUARINO.— Thèse de 3ème cycle.
- 8 - C. FRANKLIN.— J. Am. Chem. Soc., 1905, n° 27, p. 831.
- F.W. BERGSTROM.— J. Am. Chem. Soc., 1926, n° 48, p. 2848.
- 9 - R. GUARINO et J. ROUXEL.— C.R., 1967, 264 C, p. 1488.
- 10 - M.J. BUERGER.— X-ray crystallography 1966, p. 178. J. WILEY et SONS, London.
- 11 - International Tables for X-ray cristallography The Kynock press
Birmingham.
- 12 - W.R. BUSING, K.O. MARTIN, H.A. LEVY.— 1962, Oak Ridge
National Laboratory.
- 13 - H. JACOBS.— Z. Anorg. Allg. Chem., 1971, n° 382, p. 197.
- 14 - L. GUEMAS-BRISSEAU et M.G. DREW et J.E. GOULTER.— J. C. S.
Chem. Comm. 1972, 916.
- 15 - E. LAMBERT.— Z. Phys. Chem., 1923, n° 104, p. 101.
- W.M. GOLDSCHMIDT.— Ber. 1927, n° 60, p. 1263.
- 16 - P. PALVADEAU et M.G. DREW ; CHERLESWORTH et J. ROUXEL.— C.R.
1972, n° 275 C, p. 881.

- 17 — L. PAULING.— The nature of the chemical bond 1960.
- 18 — V. SCHOMAKER et D.P. STEVENSON.— J. Am. Chem. Soc. 1941, n° 63, p. 37.
- 19 — R. BREC, A. NOVAK et J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim. 1967, n° 7, p. 2432.
- 20 — P. PALVADEAU.— Thèse d'état.
- 21 — P. PALVADEAU et J. ROUXEL.— C.R. 1971, n° 272 C, p. 63.
- 22 — E.L. WAGNER, D.F. HORNING.— J. Chem. Phys. 1950, n° 18, p. 296.
- 23 — P. BOUCLIER, J. PORTIER.— Bull. Soc. Chim., 1967, n° 2, p. 738.
- 24 — K. BRODERSON, H.J. BECKER.— Chem. Ber., 1956, n° 89, p. 1487.
- 25 — S. MIZUSHIMA, I. NAKAGAWA, D.M. SWEENEY.— J. Chem. Phys., 1956, n° 25, p. 1006.
- J.W. NIBLER, G.C. PIMENTEL.— Spectrochem. Acta, 1965, n° 21, p. 877.
- 26 — O. REDLICH.— Z. Physik Chem. 1935, n° 28, p. 371.
- 27 — P. BOUCLIER.— Thèse d'état.
- 28 — I. NAKAGAWA, R.B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, T.J. LANE, J.V. QUAGLIANO.— Spectrochim. Acta 1957, n° 9, p. 199.
- 29 — H. POULET, J.P. MATHIEU.— Spectres de vibrations et symétries des cristaux Gordon Breach.
- 30 — P.T. CUNNINGHAM, V.A. MARONI.— J. Chem. Phys. 1972, n° 57, p. 1415.
- 31 — K. NAKAMOTO.— Infrared spectra of inorganic and coordination compounds John Wiley & Sons Inc. NEW-YORK LONDON.
- 32 — E.B. WILSON.— J. Chem. Phys. 1939, n° 7, p. 1047 — 1941, n° 9, p. 76.
- 33 — J.C. DECIUS.— J. Chem. Phys. 1948, n° 16, p. 1025.
- 34 — S.M. FERIGLE, A.G. MEISTER.— J. Chem. Phys. 1951, n° 19, p. 982.
- 35 — T. SHIMANOUCI.— J. Chem. Phys. 1956, n° 25, p. 660.
- 36 — R. BREC, J. ROUXEL.— C.R. 1970, n° 270, p. 491.

■■■■■■■■

Programme de correction de "Lorentz - Polarisation".

```

*NAME RWBLP
C PROGRAMME LP RETIGRAPHIE WEISSENBERG BUERGUER DIFFRACTOMETRE
C CORRECTION WEISSENBERG RETIGRAPHIE P 266 TAB INTER 525
C CORRECTION BUERGUER JURG WASER 1951 D BURBANK 1952
C CORRECTION DIFFRACTOMETRE P 265 TAB INTER 524
C AXE HORIZONTAL CONSERVE
C COEFFICIENT DE SURFACE INTRODUIT ROLLET P 93
C S-PROG D'ORTHOGONALISATION D'UN RESEAU QUELCONQUE IU IV DETERMINENT LE
C PLAN DE BASE CHOISI - IX DETERMINE L'AXE CONSERVE -
C PAR CATANI ET ZANAZI ITALY
C DIMENSION IH(150),K(150),L(150),F2OB(150),CK(150)
C DIMENSION FR(150),XIOB(150)
C READ(2,1)A,B,C,COSAL,COSBE,COSGA
C READ(2,3)U,V,W,ALAM,IZ,IB,IU,IV,IW,IX
C V2=(A*B*C)**2*(1.-COSAL**2-COSBE**2-COSGA**2+2.*COSAL*COSBE*COSGA)
C WRITE(3,3)U,V,W,ALAM,IZ,IB,IU,IV,IW,IX
C AR=2.*ALAM*SQRT((C*B)**2*(1.-COSAL**2)/(4.*V2))
C BR=2.*ALAM*SQRT((A*C)**2*(1.-COSBE**2)/(4.*V2))
C CR=2.*ALAM*SQRT((A*B)**2*(1.-COSGA**2)/(4.*V2))
C COSAR=(COSBE*COSGA-COSAL)/(SQRT(1.-COSBE**2)*SQRT(1.-COSGA**2))
C COSBR=(COSGA*COSAL-COSBE)/(SQRT(1.-COSGA**2)*SQRT(1.-COSAL**2))
C COSGR=(COSAL*COSBE-COSGA)/(SQRT(1.-COSAL**2)*SQRT(1.-COSBE**2))
C SINAR=SQRT(1.-COSAR*COSAR)
C SINBR=SQRT(1.-COSBR*COSBR)
C SINGR=SQRT(1.-COSGR*COSGR)
C AL=SQRT((U*A)**2+(V*B)**2+(W*C)**2+2.*V*W*B*C*COSAL+2.*U*V*A*B*COS
C /GA+2.*U*W*A*C*COSBE)
C READ(2,5)NHKL,COSMU,CDS,IC
C READ(2,4)(IH(I),K(I),L(I),XIOB(I),I=1,NHKL)
C WRITE(3,6)NHKL,COSMU
C SINMU=SQRT(1.-COSMU**2)
C IF(1B)1000,402,401
C CORRECTION DE WEISSENBERG
C 401 DO 400 I=1,NHKL
C   XH=IH(I)
C   XK=K(I)
C   XL=L(I)

```

```

AH=(ALAM*(U*XH+V*XK+W*XL))/AL
DR2=(XH*AR)**2+(XK*BR)**2+(XL*CR)**2+2.*XK*XL*BR*CR*COGAR+2.*XH*X
/K*AR*BR*COGR+2.*XH*XL*AR*CR*COBR
XSI2=DR2-AH**2
POL=1.-DR2/2.+DR2*DR2/8
SINNU=SINMU-ABS(AH)
COSNU=SQRT(1.-SINNU**2)
COGAM=(COSNU**2+COSMU**2-XSI2)/(2.*COSMU*COSNU)
IF(1.-COGAM**2)350,360,360
350 F2OB(I)=0.
GO TO 400
360 ALO=COSMU*COSNU*SQRT(1.-COGAM**2)

ALO=1./ALO
F2OB(I)=XIOB(I)/(POL*ALU)
CK(I)=DR2/(4.*ALAM*ALAM)
IF(IC)411,400,412
411 COST=SQRT(1.-DR2/4.)
F2OB(I)=F2OB(I)*(1.+CDS*COST)
GO TO 400
412 COST=SQRT(1.-DR2/4.)
F2OB(I)=F2OB(I)*(1.-CDS*COST)
400 CONTINUE
GO TO 403
CORRECTION DE BUERGUER
402 DO 10 I=1,NHKL
XH=IH(I)
XK=K(I)
XL=L(I)
DR2=(XH*AR)**2+(XK*BR)**2+(XL*CR)**2+2.*XK*XL*BR*CR*COGAR+2.*XH*X
/K*AR*BR*COGR+2.*XH*XL*AR*CR*COBR
CK(I)=DR2/(4.*ALAM*ALAM)
POL=1.-DR2/2.+DR2*DR2/8.
IF(IJ)20,20,30
30 IF(IV)40,40,50
PLAN H K G
50 IF(IX)60,70,70
A REC EST HORIZONTAL
60 XA=XK*BR
YA=XH*AR

```

ZA=XL*CR
CAP=COSBR
CBR=COSAR
CGR=COSGR
SAR=SINBR
SBR=SINAR
SGR=SINGR
GO TO 500

C 70 B REC EST HORIZONTAL

XA=XH*AR
YA=XK*BR
ZA=XL*CR
CAR=COSAR
CBR=COSBR
CGR=COSGR
SAR=SINAR
SBR=SINBR
SGR=SINGR
GO TO 500

C PLAN O K L

20 IF(IX)80,80,90

C 80 B REC EST HORIZONTAL

XA=XL*CR
YA=XK*BR
ZA=XH*AR
CAR=COSGR
CBR=COSBR
CGR=COSAR
SAR=SINGR
SBR=SINBR
SGR=SINAR
GO TO 500

C 90 C REC EST HORIZONTAL

XA=XK*BR
YA=XL*CR
ZA=XH*AR
CAR=COSBR
CBR=COSGR
CGR=COSAR
SAR=SINBR

```

SBR=SINGR
SGR=SINAR
GO TO 500
C   PLAN H O L
  40 IF(IX)100,100,110
C   A REC EST HORIZONTAL
  100 XA=XL*CR
      YA=XH*AR
      ZA=XK*BR
      CAR=COGR
      CBR=COSAR
      CGR=COGBR
      SAR=SINGR
      SBR=SINAR
      SGR=SINBR
      GO TO 500
C   C REC EST HORIZONTAL
  110 XA=XH*AR
      YA=XL*CR
      ZA=XK*BR
      CAR=COGR
      CBR=COSGR
      CGR=COGBR
      SAR=SINAR
      SBR=SINGR
      SGR=SINBR
  500 YAO=XA*CGR+YA+ZA*CAR
      ACOS=(CAR-CBR*CGR)/(SBR*SGR)
      ACOS2=ACOS*ACOS
      SNC=SQRT(1.-ACOS2)
      ZETA=ZA*SBR*SNC
      COX=CBR*SGR+SBR*CGR*ACOS
      XAO=XA*SGR+ZA*COX
      CSI=SQRT(XAO*XAO+YAO*YAO)
      COSNU=COSMU-ZETA
      SINU=SQRT(1-COSNU*COSNU)
      CSTAU=YAO/CSI
      SNTAU=SQRT(1.-CSTAU*CSTAU)
      CSETA=(CSI**2+SINMU*SINMU-SINU*SINU)/(2.*CSI*SINMU)
      SSETA=SQRT(1.-CSETA*CSETA)

```

```

ZETAQ=ZETA*ZETA
POL=(8.-4.*ZETAQ+ZETAQ**2+(2.*ZETAQ-4.)*CSI*CSI+CSI**4)*0.125
CSXI=(SINMU*SINMU+SINU*SINU-CSI*CSI)/(2.*SINMU*SINU)
SNXI=SQRT(1.-CSXI*CSXI)
FLOR=1./(SNXI*SINU*SINMU*COSMU)
AF=SNTAU*CSSETA
BT=CSSTAU*SSSETA
ALPA=(AF+BT)*(AF+BT)
BEDA=(AF-BT)*(AF-BT)
TNSMU=(SINMU/COSMU)*(SINMU/COSMU)
ENTZ=(1./(1.+TNSMU*ALPA))+(1./(1.+TNSMU*BEDA))

COR=1./(FLOR*ENTZ*POL)*5.75
F2OB(I)=XIOB(I)*COR
10 CONTINUE
GO TO 403
C CORRECTION DU DIFFRACTOMETRE
1000 DO 1001 I=1,NHKL
XH=IH(I)
XK=K(I)
XL=L(I)
DR2=(XH*AR)**2+(XK*BR)**2+(XL*CR)**2+2.*XK*XL*BR*CR*COSAR+2.*XH*X
/K*AR*BR*COSGR+2.*XH*XL*AR*CR*COSBR
CK(I)=DR2/(4.*ALAM*ALAM)
XDR2=DR2-DR2*DR2/4
POL=(2-XDR2)/SQRT(XDR2)
F2OB(I)=XIOB(I)/POL
1001 CONTINUE
403 READ(2,7)II
IF(IZ)800,800,801
801 WRITE(2,9)(IH(NH),K(NH),L(NH),F2OB(NH),CK(NH),NH=1,NHKL)
800 SOKO=0.
SOHL=0.
SOOL=0.
SOKL=0.
SHOO=0.
SHOL=0.
SHKO=0.
SHKL=0.

```

```

DO 499 NH=1,NHKL
IF(IH(NH))901,902,901
902 IF(K(NH))903,904,903
904 SOOL=SOCL+F2OB(NH)
GO TO 499
903 IF(L(NH))905,906,905
906 SOKO=SOKO+F2OB(NH)
GO TO 499
905 SOKL=SOKL+F2OB(NH)
GO TO 499
901 IF(K(NH))907,908,907
908 IF(L(NH))909,910,909
909 SHOL=SHOL+F2OB(NH)
GO TO 499
910 SHOO=SHOO+F2OB(NH)
GO TO 499
907 IF(L(NH))911,912,911
912 SHKC=SHKO+F2OB(NH)
GO TO 499
911 SHKL=SHKL+F2OB(NH)
499 CONTINUE
IF(SHKL)915,916,915
916 SI=SOOL+SHOO+SOKO+2.*SHOL+2.*SOKL+2.*SHKO
GO TO 914
915 SI=SOKL+SHOL+SHKO+2.*SHKL
914 RR=5000./SI
WRITE(3,13)
DO 600 NH=1,NHKL
FR(NH)=F2OB(NH)*RR
WRITE(3,8)IH(NH),K(NH),L(NH),XIOB(NH),F2OB(NH),CK(NH),FR(NH)
600 CONTINUE
WRITE(3,11)SI
1 FORMAT(6F10.5)
2 FORMAT(7X,' A,B,C = '3F10.5/7X,' COSAL,COSBE,COSGA = '3F10.5)
3 FORMAT(3F4.1,F10.5,6I4)
4 FORMAT(3I4,F15.4)
5 FORMAT(I4,2F15.8,I4)

```

```
6 FORMAT(I6,F15.8)
7 FORMAT(I4)
8 FORMAT(3I4,4F15.4)
9 FORMAT(3I4,2F15.4)
11 FORMAT(10X,' SI = ',F15.8)
13 FORMAT(/3X'H'3X'K'3X'L'8X'XIOB'11X'F20B'11X'CK'10X'F2/5000'//)
CALL EXIT
END
```

APPENDICE II

Programme d'affinement par moindres carrés.

```

1  *NAME ASFMC
2  C  MODIFICATION
3  C
4  C
5  C
6  C
7  C
8  C
9  C
10 C
11 C
12 C
13 C
14 C
15 C
16 C
17 C
18 C
19 C
20 C
21 C
22 C
23 C
24 C
25 C
26 C
27 C
28 C
29 C
30 C
31 C
32 C
33 C
34 C

SUPPRESSION DE L'AFFINEMENT DU FACTEUR DE DIFFUSION
SUPPRESSION DU MULTIPLICATEUR DU FACTEUR DE DIFFUSION
SUPPRESSION DE LA FILE 3 NVA RAMENE A 27
DIFFUSION ANOMALE INCLUSE
EMPLOI DES TABLES INTERNATIONALES
CALCUL DES FACTEURS DE STRUCTURES AFFINEMENT DES POSITIONS ATOMIQUES
PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRÉS -( WR BUSING-KO MARTIN-HA LEVY-
1962-ORNL-)
C NB VA IN ASS CH OBS- 4-
C TB DE DF -NI- - 5-
C F D'ECH -NQL- - 6-
C ATOMES -KKK- - 20-
C PAR VAR -NVA- - 27-
C NB TO PAR -NP- - 87-
C PLANS OBS -NHKLL- -640-
DIMENSION DV(27),REL(3)
COMMON SC(6),DC(87),MA(87),V(27),AM(378),DIAG(27),PD(27)
COMMON XA(20),YA(20),ZA(20),UBA(20),JKA(20),NKA(20)
COMMON DADA(20),DBDA(20),DADX(20),DADZ(20),DADY(20),DBDX(20)
COMMON DBDZ(20),DBDY(20),FFA(5)
DEFINE FILE 1(640,28,U,IN)
READ(2,1)NI,NQL,NHKL,NCY,NVA,NCS,IAF,KKK
PI2=6.283184
PI=3.141592
READ(2,4)(SC(I),I=1,NQL),TO
READ(2,9)(XA(KK),YA(KK),ZA(KK),UBA(KK),JKA(KK),NKA(KK),KK=1,KKK)
IF(IAF)1000,1001,1001
1001 NP=4*KKK+NQL+1
NM=(NVA*(NVA+1))/2
READ(2,2)(MA(N),N=1,NP)
READ(2,3)NOTES,IDIAG,IMATR,ISCRI,IREA
GO TO 1002
1000 WRITE(3,5)
ISCRI=-1
GO TO 1007

```

```

C      DEBUT DE LA BOUCLE DES CYCLES
1002 NC=1
1004 DO 1005 NX=1,NM
      AM(NX)=0.0
1005 CONTINUE
      DO 1006 NY=1,NVA
        V(NY)=0.0
1006 CONTINUE
1007 SIG=0.0
      RNUM=0.
      RZNUM=0.0
      RZDEN=0.0
      WRNUM=0.0
      WRZNU=0.0
      WRZDE=0.0
C      DEBUT DE LA BOUCLE DES PLANS
      DO 1100 NH=1,NHKLL
        SBF=0.
        SAF=0.
        READ(1,NH) IH,K,L,F2OB,CK,IK,FOBS,(FFA(J),J=1,NI)
        SQTO=SC(IK)*EXP(-(TO*CK))
        CALL RRBE(PI2,PI,IH,K,L,KKK,SAF,SBF,NCS,CK)
        CALL SFCD(SQTO,NCS,NQL,KKK,DFO,ISCRI,SAF,SBF,IK,CK,FOBS,PI,IH,K,L)
        SIG=SIG+DFO*DFO
        RZNUM=RZNUM+ABS(DFO)
        RZDEN=RZDEN+FOBS
        WRZNU=WRZNU+DFO*DFO
        WRZDE=WRZDE+F2OB
        IF(FOBS)1101,1102,1101
1101 RNUM=RNUM+ABS(DFO)
        WRNUM=WRNUM+DFO*DFO
1102 IF(IAF)1100,1104,1104
1104 J=1
C      LE RANGEMENT DE LA MATRICE EST MODIFIEE
      DO 1200 JX=1,NP
        IF(MA(JX))1200,1200,1201
1201 DV(J)=DC(JX)
        J=J+1
1200 CONTINUE

```

35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
6
7
8
13
53
54
55
56
57
58
59
60
62
63
64
65
66
67
68

```

69 C ON PLACE MAINTENANT A(1,1) E, AM(NR)
70 JX=1
71 DO 1300 J=1,NVA
72 IF(DV(J))1301,1302,1301
73 1302 JX=JX+NVA-J+1
74 GO TO 1300
75 1301 DO 1400 JY=J,NVA
76 AM(JX)=AM(JX)+DV(J)*DV(JY)
77 JX=JX+1
78 1400 CONTINUE
79 V(J)=V(J)+DV(J)*DFO
80 1300 CONTINUE
81 1100 CONTINUE
82 C FIN DE LA BOUCLE DES PLANS
83 WRNUM=SQRT(WRNUM)
84 WRZNU=SQRT(WRZNU)
85 WRZDE=SQRT(WRZDE)
86 R=RNUM/RZDEN
87 RZ=RZNUM/RZDEN
88 WR=WRNUM/WRZDE
89 WRZ=WRZNU/WRZDE
90 WRITE(3,6)RZ,R,WRZ,WR
91 IF(IAF)1500,1501,1501
92 1501 IF(NOTES)1502,1503,1503
93 1503 IF(NC-1)1504,1505,1504
94 1504 REL(2)=R
95 REL1=REL(1)+0.0001
96 REL2=REL(1)-0.0001
97 IF(REL(2)-REL1)41,1507,1506
98 41 IF(REL(2)-REL2)1508,1507,1507
99 1506 WRITE(3,7)
100 GO TO 1500
101 1507 WRITE(3,8)
102 GO TO 1500
103 1505 REL(1)=R
104 GO TO 1502
105 1508 REL(1)=REL(2)
106 C INVERSION DE LA MATRICE DES PARAVETRES
107 1502 ISING=0

```

```

CALL SIPZA(NVA,IDIAG,ISING,NP)
IF(ISING)1606,1607,1606
1606 WRITE(3,12)
GO TO 1500
1607 DO 1700 I=1,NVA
PDI=0.0
IJ=I
IID=NVA-1
DO 1800 J=1,NVA
PDI=PDI+AM(IJ)*V(J)
IF(J-I)1801,1802,1803
1801 IJ=IJ+IID
IID=IID-1
GO TO 1800
1802 DIAG(I)=AM(IJ)
1803 IJ=IJ+1
1800 CONTINUE
PD(I)=PDI
SIG=SIG-PDI*V(I)
1700 CONTINUE
XNHK=NHKLL-NVA
SQSIG=SQRT(SIG/XNHK)
WRITE(3,13)NC
CALL PLACE(NQL,KKK,TO,SQSIG,NC,SIG,IMATR,NVA)
NC=NC+1
IF(NC-NCY)2201,2201,1500
2201 IF(IREA)1004,1004,2202
2202 READ(2,10)NVA,ISCR1,TO
NM=(NVA*(NVA+1))/2
NP=4*KKK+NQL+1
READ(2,2)(MA(N),N=1,NP)
GO TO 1004
1500 WRITE(3,12)
1 FORMAT(9I4)
2 FORMAT(72I1)
3 FORMAT(5I4)
4 FORMAT(3F15.8)
5 FORMAT(5X,'SIMPLE CALCUL',/)
6 FORMAT(5X,'RAVECO',F8.5,5X,'RSANSO',F8.5,5X,'R
/PSANSO',F8.5,/)

```

108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147

```

148 7 FORVAT(5X,'R SUPERIEUR',/)
149 8 FORVAT(5X,'R INCHANGE',/)
150 9 FORVAT(4F10.5,2I4)
151 10 FORVAT(2I4,F15.8)
152 12 FORVAT(5X,'CALCUL TERMINE',/)
153 13 FORVAT(10X,'ANCIEN',9X,'CHANGE',9X,'NOUVEA',9X,'ERREUR',4X,I5,/)
154 CALL EXIT
155 END

3 SUBROUTINE RRBE(PI2,PI,IH,K,L,KKK,SAF,SBF,NCS,CK)
4 COMMON SC(6),DC(87),MA(67),V(27),AM(378),DIAG(27),PD(27)
COMMON XA(20),YA(20),ZA(20),UBA(20),JKA(20),NKA(20)
COMMON DADA(20),DBCA(20),DADX(20),DADZ(20),DADY(20),DBDX(20)
COMMON DBDZ(20),DBDY(20),FFA(5)
XIH=IH
XK=K
XL=L
DO 20 KK=1,KKK
X=XA(KK)
Y=YA(KK)
Z=ZA(KK)
UB=UBA(KK)
JK=JKA(KK)
NK=NKA(KK)
C GROUPE P2/1/C
AI=4./NK
COSIJ=AI*(COS(PI2*((XIH*X)+(XL*Z)+((XK+XL)/4.)))*(COS(PI2*((XK*Y)
/-(XK+XL)/4.)))
SINIJ=0.
DX=-AI*PI2*XIH*(SIN(PI2*((XIH*X)+(XL*Z)+((XK+XL)/4.)))*(COS(PI2*((XK*Y)
/-(XK+XL)/4.)))
DY=-AI*PI2*XK*(COS(PI2*((XIH*X)+(XL*Z)+((XK+XL)/4.)))*(SIN(PI2*((XK*Y)
/-(XK+XL)/4.)))
DZ=-AI*PI2*XL*(SIN(PI2*((XIH*X)+(XL*Z)+((XK+XL)/4.)))*(COS(PI2*((XK*Y)
/-(XK+XL)/4.)))

```

```

16 DX=0.
17 DYY=0.
18 DZZ=0.
23 WAT=EXP(-(UB*CK))
24 DADA(KK)=FFA(JK)*WAT*COSIJ
25 SAF=SAF+DADA(KK)
26 DBDA(KK)=FFA(JK)*WAT*SIJIJ
27 DADX(KK)=FFA(JK)*WAT*DX
28 DADY(KK)=FFA(JK)*WAT*DY
29 DADZ(KK)=FFA(JK)*WAT*DZ
30 DBDX(KK)=FFA(JK)*WAT*DXX
31 DBDY(KK)=FFA(JK)*WAT*DYY
32 DBDZ(KK)=FFA(JK)*WAT*DZZ
33 IF(NCS)20,20,21
34 21 SBF=SBF+DBDA(KK)
35 20 CONTINUE
36 C FIN DE LA BOUCLE
19 RETURN
20 END

```

```

4 SUBROUTINE SFCO(SQTO,NCS,NQL,KKK,DFO,ISCR,SAF,SBF,IK,CK,FOBS,PI,I
5 /H,K,L)
COMMON SC(6),DC(87),VA(87),V(27),A(378),DIAG(27),PD(27)
COMMON XA(20),YA(20),ZA(20),UBA(20),JKA(20),NKA(20)
COMMON DADA(20),DBDA(20),DADX(20),DADY(20),DADZ(20),DBDX(20)
COMMON DBDZ(20),DBDY(20),FFA(5)
C CALCUL DE FCAL
IF(NCS)30,30,31
30 CA=SIGN(2.*SQTO,SAF)
C9=0.
FCAL=CA*SAF/2.
GO TO 32
31 SSABF=SQRT(SAF*SAF+SBF*SBF)
FCAL=SQTO*SSABF
IF(SSABF)34,33,34
45

```

```

33 CA=0.
34 CB=0.
35 GO TO 32
36 CA=SQTO*SAF/SSABF
37 CB=SQTO*SBF/SSABF
38 CACUL DES DERIVEES DE FCAL ET DE LEUR RANGEMENT DANS LA ZONE DC
39 DO 40 NQ=1,NQL
40 DC(NQ)=0.
41 CONTINUE
42 DC(IK)=FCAL/SC(IK)
43 I=NQL+1
44 DC(I)=-CK*FCAL
45 I=NQL+2
46 DO 50 KK=1,KKK
47 DC(I)=CA*DADX(KK)+CB*DBDX(KK)
48 I=I+1
49 DC(I)=CA*DADY(KK)+CB*DBDY(KK)
50 I=I+1
51 DC(I)=CA*DADZ(KK)+CB*DBDZ(KK)
52 I=I+1
53 DC(I)=-CK*(CA*DADA(KK)+CB*DBDA(KK))
54 I=I+1
55 CONTINUE
56 DFO=FOBS-FCAL
57 IF(ISCRI)60,61,63
60 WRITE(3,1)
61 FORVAT(3X,'H',4X,'K',4X,'L',6X,'FOBS',11X,'FCAL',12X,'DFO',12X,'SA
  /F',12X,'SBF',7X,'IK',8X,'AL',12X,'PHAT',/)
62 ISCRI=ISCRI+20
63 CALCUL DE LA PHASE ET ECRITURE DES RESULTATS
64 BETA=SBF/SAF
65 AL=ATAN(BETA)
66 AL=180.*AL/PI
67 IF(SBF-0.001)70,70,90
70 IF(SBF+0.001)80,80,100
80 IF(SAF)110,110,120
90 IF(SAF)110,110,170
100 IF(SAF)150,150,160
110 AL=180.+AL

```

46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84

```

      GO TO 170
120 AL=360.+AL
      GO TO 170
150 AL=180.
      GO TO 170
160 AL=0.
170 PHAT=AL/3.6
      WRITE(3,12)IH,K,L,FOBS,FCAL,DFO,SAF,SBF,IK,AL,PHAT
12 FORMAT(1X,3I3,5F15.4,I4,2F15.4)
61 RETURN
      END

```

```

1 SUBROUTINE SIPMA(NVA,IDIAG,ISING,NP)
2 DIMENSION W(27)
3 COMMON SC(6),DC(87),MA(87),V(27),AM(378),DIAG(27),PD(27)
4 COMMON XA(20),YA(20),ZA(20),JBA(20),JKA(20),NKA(20)
5 COMMON DADA(20),DBDA(20),DADX(20),DADZ(20),DADY(20),DBDX(20)
6 COMMON DBDZ(20),DBDY(20),FFA(5)
7 II=1
8 IID=NVA
9 IF(IDIAG)1508,1509,1509
10 WRITE(3,9)
11 DO 1600 I=1,NVA
12 IF(AM(II))1601,1602,1601
13 ISING=1
14 WRITE(3,10)I
15 IF(IDIAG)1603,1604,1604
16 WRITE(3,11)I,AM(II)
17 II=II+IID
18 IID=IID-1
19 CONTINUE
20 IF(ISING)110,1605,110
21 ISING=0
22 C  SPORG D'INVERSION DE MATRICE SYMRTIQUE CFRO-COLLET INVERSION DE
23 C  MATRICE TRIANGULAIRE AM MATRICE RANGEE EN N,N-1,N-2,TERMES NVA ORDRE
24 C  DE LA MATRICE ISING DOIT ETRE NUL

```

```

23 DO 100 KX=1,NVA
24 IF(AM(1))200,300,200
25 ISING=1
26 GO TO 110
27 DO 400 I=2,NVA
28 W(I)=AM(I)/AM(1)
29 CONTINUE
30 W(1)=1./AM(1)
31 IF(KX-1)500,600,500
32 LIM=KX-1
33 DO 700 I=1,LIM
34 J=NVA+1-I
35 W(J)=-W(J)
36 CONTINUE
37 LIM=NVA-1
38 IP=NVA
39 DO 800 IKX=1,LIM
40 IP=IP-1
41 IPA=NVA
42 J=IKX
43 DO 900 I=1,IP
44 LX=J+IPA
45 M=IKX+I
46 AM(J)=AM(LX)-AM(M)*W(I+1)
47 J=LX
48 IPA=IPA-I
49 CONTINUE
50 CONTINUE
51 IPA=NVA-1
52 J=NVA
53 DO 1000 I=1,LIM
54 AM(J)=W(I+1)
55 J=J+IPA
56 IPA=IPA-1
57 CONTINUE
58 AM(J)=W(1)
59 CONTINUE
60 9 FORMAT(5X,'LA DIAGONALE DE LA MATRICE AVANT INVERSION',//)

```

```

10 FORAT(5X,'LA MATRICE A UN ZERO DANS LA DIAGONALE CORRESPONDANT A
/PARAMETRE VARIABLE',I5)
11 FORAT(5X,'TERMES DIAGONAUX',I5,'=',E20.8)
110 RETURN
END

1 SUBROUTINE PLACE(NQL,KKK,TO,SQSIG,NC,SIG,IMATR,NVA)
2 C CORRECTION DES FACTEURS VARIABLES
3 DIMENSION ROX(27),VA(4),TX(27)
4 COMMON SC(6),DC(87),VA(57),V(27),AV(378),DIAG(27),PD(27)
5 COMMON XA(20),YA(20),ZA(20),UBA(20),JKA(20),NKA(20)
6 COMMON JADA(20),DBDA(20),DADX(20),DADZ(20),DADY(20),DADX(20)
7 COMMON DBDZ(20),DADY(20),FFA(5)
8 J=1
9 C CORRECTION DES FACTEURS D'ECHELLE
10 DO 1900 I=1,NQL
11 IF(VA(I))1901,1901,1902
12 1901 WRITE(3,14)I,SC(I),SC(I)
13 GO TO 1900
14 1902 POLD=SC(I)
15 SC(I)=POLD+PD(J)
16 TY=ABS(DIAG(J))
17 TX(J)=SQRT(TY)
18 SIGP=TX(J)*SQSIG
19 WRITE(3,15)I,POLD,PD(J),SC(I),SIGP
20 J=J+1
21 1900 CONTINUE
22 C CORRECTION DU FACTEUR DE TEMPERATURE GENERAL
23 I=NQL+1
24 IF(VA(I))1903,1903,1904
25 1903 WRITE(3,16)TO,TO
26 GO TO 1905
27 1904 POLD=TO
28 TO=TO+PD(J)
29 TY=ABS(DIAG(J))
30 TX(J)=SQRT(TY)

```

```

29      SIGP=TX(J)*SQSIG
30      WRITE(3,17)POLD,PD(J),TO,SIGP
31      J=J+1
32
33      C CORRECTION DES PARAMETRES ATOMIQUES
34      1905 I=NQL+2
35      DO 2000KK=1,KKK
36      VA(1)=XA(KK)
37      VA(2)=YA(KK)
38      VA(3)=ZA(KK)
39      VA(4)=UBA(KK)
40      DO 2100 IV=1,4
41      IF(VA(1))2001,2001,2002
42      2001 WRITE(3,18)IV,KK,VA(IV),VA(IV)
43      I=I+1
44      GO TO 2100
45      2002 POLD=VA(IV)
46      VA(IV)=POLD+PD(J)
47      TY=ABS(DIAG(J))
48      TX(J)=SQRT(TY)
49      SIGP=TX(J)*SQSIG
50      WRITE(3,19)IV,KK,POLD,PD(J),VA(IV),SIGP
51      J=J+1
52      I=I+1
53      2100 CONTINUE
54      XA(KK)=VA(1)
55      YA(KK)=VA(2)
56      ZA(KK)=VA(3)
57      UBA(KK)=VA(4)
58      2000 CONTINUE
59      WRITE(3,26)(XA(KK),YA(KK),ZA(KK),UBA(KK),KK=1,KKK)
60      WRITE(3,27)NC,SIG,SQSIG
61      C ECRITURE DE LA MATRICE DE CORRELATION
62      IF(IMATR)2010,2010,2014
63      2014 WRITE(3,28)
64      IJ=1
65      DO 2200 I=1,NVA
66      DIAG(I)=1./TX(I)
67      2200 CONTINUE
68      DO 2300 I=1,NVA
69      DO 2400 J=1,NVA

```

```

69 ROW(J)=0.
70 CONTINUE
71 DO 2500 J=1,NVA
72 ROW(J)=AV(IJ)*DIAG(I)*DIAG(J)
73 IJ=IJ+1
74 CONTINUE
75 WRITE(3,29)I,(ROW(J),J=1,NVA)
76 CONTINUE
77 CONTINUE
78 14 FOR AT(I5,F15.8,15X,F15.8,20X,'FAC D ECHEL ',/)
79 15 FOR AT(I5,4F15.8,5X,'FAC D ECHEL ',/)
80 16 FORMAT(5X,F15.8,15X,F15.8,20X,'FAC TEMP GLOBAL',/)
81 17 FOR AT(5X,4F15.8,5X,'FAC TEMP GLOBAL',/)
82 18 FOR AT(1X,2I2,F15.8,15X,F15.8,20X,'X Y Z UB ',/)
83 19 FOR AT(1X,2I2,4F15.8,5X,'X Y Z UB ',/)
84 26 FOR AT(4F10.5,2I4)
85 27 FOR AT(5X,'ESTIMATION DES PARAMETRES AU CYCLE ',I4,2E20.8,/)
86 28 FOR AT(5X,'MATRICE DE CORRELATION',/)
87 29 FOR AT(I4,5E20.8,5(/,4X,5E20.8))
88 RETUR
89 END

```



```
C      SUBROUTINE FFAD(J,CK)
      CALCUL DU MODULE DU FACTEUR DE DIFFUSION
      COMMON FD(80,5),FFA(5)
      BK=0.
      AK=SQRT(CK)
      61 IF(AK-BK)30,20,10
      10 BK=BK+0.05
      GO TO 61
      20 N=1.+BK/0.05+0.0005
      F=FD(N,J)
      N=N+40
      FA=FD(N,J)
      FFA(J)=F+FA
      GO TO 62
      30 C=AK-BK
      N=1.+BK/0.05+0.0005
      B=FD(N,J)
      N=N-1
      A=FD(N,J)
      N=N+40
      AF=FD(N,J)
      N=N+1
      BF=FD(N,J)
      F=B+((B-A)/0.05)*C
      FA=BF+((BF-AF)/0.05)*C
      FFA(J)=SORT(F+F*FA*FA)
      62 RETURN
      END
```


Facteurs de structures observés et calculés
et leurs phases pour $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$.

H	K	L	F%OBS	F%CALC	PHASE	H	K	L	F%OBS	F%CALC	PHASE
3	3	-11	42.21	42.42	180	5	2	-3	17.51	17.76	0
3	3	-9	41.34	43.59	0	5	2	-2	44.37	46.59	180
3	3	-7	17.86	18.87	0	5	2	-1	22.03	19.74	180
3	3	-6	12.50	13.37	0	5	2	4	39.67	42.38	0
3	3	-5	67.30	66.63	180	5	2	6	19.93	17.17	180
3	3	-4	34.62	33.05	180	5	2	7	21.74	22.29	180
3	3	-3	31.33	26.12	0	6	2	-8	13.04	15.46	180
3	3	-2	16.68	14.78	0	6	2	-7	23.38	22.95	180
3	3	-1	31.61	29.91	0	6	2	-4	22.93	22.74	0
3	3	0	13.50	11.89	0	6	2	-3	26.23	23.48	0
3	3	1	13.06	15.64	180	6	2	-2	26.00	26.65	180
3	3	2	26.19	23.75	0	6	2	-1	51.17	46.26	180
3	3	3	39.96	39.74	180	6	2	0	25.07	23.95	0
3	3	4	17.55	17.12	180	6	2	1	27.50	27.42	0
3	3	5	37.24	35.67	0	6	2	3	22.23	23.63	0
3	3	6	18.55	19.81	180	6	2	4	23.98	26.54	180
3	3	7	17.08	19.59	0	6	2	5	41.24	44.90	180
3	3	9	46.78	46.23	180	6	2	6	18.40	19.20	0
4	3	-9	24.74	26.74	0	6	2	7	16.53	19.05	0
4	3	-6	25.45	24.12	0	7	2	-7	17.99	20.67	0
4	3	-5	49.85	48.98	180	7	2	-6	15.80	12.16	0
4	3	-3	78.52	74.41	0	7	2	-3	20.97	22.10	180
4	3	-2	18.26	15.55	180	7	2	-1	11.68	12.61	0
4	3	1	79.39	75.14	180	7	2	0	22.95	26.34	180
4	3	2	17.20	19.04	180	7	2	6	14.31	17.87	0
4	3	3	73.42	70.33	0	7	3	2	13.59	13.41	0
4	3	4	30.07	26.89	0	7	3	3	107.00	113.82	0
4	3	7	37.78	37.65	180	7	3	4	50.15	50.78	0
4	3	9	23.23	23.57	0	7	3	5	42.64	44.05	180
5	3	-11	32.52	36.17	0	7	3	6	31.31	28.93	180
5	3	-9	19.90	21.20	180	7	3	7	31.60	33.26	180
5	3	-7	22.10	23.07	180	7	3	8	13.19	12.49	180
5	3	-6	15.24	17.49	180	7	3	9	36.02	35.95	0
5	3	-5	44.45	45.45	0	7	3	12	9.67	11.81	0
5	3	-3	17.26	16.38	180	7	3	13	17.23	15.42	180
5	3	-2	16.34	15.43	180	1	3	-11	46.55	43.12	0
5	3	-1	22.36	23.18	180	1	3	-9	51.31	51.53	180
5	3	0	14.11	14.33	0	1	3	-5	53.93	60.25	0
5	3	1	14.40	12.98	0	1	3	-4	25.01	27.68	0
5	3	2	19.17	20.24	0	1	3	-3	45.76	46.29	180
5	3	3	22.53	23.19	0	1	3	-2	23.72	21.03	180
5	3	5	19.73	22.59	180	1	3	-1	22.38	20.90	180
5	3	10	14.30	15.90	0	1	3	0	30.25	28.83	0
6	3	-5	34.89	34.29	0	1	3	1	28.06	28.18	0
6	3	-3	43.85	44.03	180	1	3	2	13.34	13.15	180
6	3	0	12.42	14.90	180	1	3	3	43.69	40.34	0
6	3	1	54.06	57.33	0	1	3	5	54.43	59.62	180
6	3	2	17.03	17.10	0	1	3	6	21.00	20.00	180
6	3	3	48.02	47.44	180	1	3	7	8.42	9.96	180
7	3	-5	29.45	34.47	180	1	3	9	55.85	56.71	0
7	3	-4	18.65	21.73	180	1	3	10	26.30	26.73	0
7	3	-1	19.59	24.22	0	1	3	11	36.29	36.21	180
2	3	-6	7.00	7.95	0	2	3	-9	30.55	28.43	180
2	3	6	7.00	7.24	0	2	3	-8	21.95	19.71	0
4	3	-4	7.00	10.13	180	2	3	-7	24.31	27.62	0
6	3	5	7.00	9.27	180	2	3	-5	52.42	50.83	0

H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE
3	1	3	36.10	34.82	0
3	1	5	29.19	26.40	180
3	1	6	41.02	45.10	0
3	1	7	14.80	14.84	180
3	1	8	20.64	20.56	0
3	1	9	35.93	36.86	0
3	1	10	39.68	40.25	180
3	1	11	18.25	16.73	180
4	1	-12	20.09	20.25	0
4	1	-10	15.52	15.31	180
4	1	-9	21.05	20.24	180
4	1	-5	41.91	37.63	0
4	1	-4	59.44	56.92	180
4	1	-3	62.97	62.87	180
4	1	-2	79.00	80.06	0
4	1	0	41.25	35.19	0
4	1	1	66.20	62.97	0
4	1	2	69.51	68.14	180
4	1	3	60.57	55.40	180
4	1	4	21.80	21.93	0
4	1	6	17.62	18.45	0
4	1	9	19.33	17.47	180
5	1	-12	22.56	25.95	180
5	1	-11	23.92	26.85	180
5	1	-10	23.36	24.65	0
5	1	-9	22.57	17.58	0
5	1	-8	18.63	16.90	180
5	1	-7	18.22	16.64	0
5	1	-6	15.55	16.36	180
5	1	-5	37.81	38.86	180
5	1	-4	46.40	46.91	0
5	1	-3	13.59	12.56	0
5	1	-2	17.31	18.76	0
5	1	-1	21.71	20.58	0
5	1	0	40.47	39.21	180
5	1	1	10.49	9.95	180
5	1	2	29.80	30.34	180
5	1	3	17.34	18.54	180
5	1	4	13.98	18.56	0
5	1	5	16.99	17.93	0
5	1	6	14.09	13.78	0
6	1	-10	21.93	27.68	0
6	1	-6	32.85	36.65	180
6	1	-5	27.94	25.38	180
6	1	-4	36.51	36.18	0
6	1	1	44.64	44.65	180
6	1	2	40.01	42.63	0
6	1	3	36.20	34.73	0
6	1	4	18.92	17.59	180
6	1	6	14.72	16.52	180
6	1	7	23.84	25.81	180
6	1	8	23.93	27.91	0
7	1	-6	16.95	17.23	0
7	1	-1	17.15	18.17	180
7	1	2	20.66	23.65	180
7	2	3	25.84	26.98	0
7	2	4	50.41	48.72	0
7	2	5	42.78	45.98	0

H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE
1	2	-8	48.48	55.91	180
1	2	-7	42.16	39.85	180
1	2	-6	45.85	46.52	0
1	2	-5	27.94	31.29	0
1	2	-4	25.74	21.55	180
1	2	-3	18.37	13.11	180
1	2	-2	18.52	15.73	180
1	2	0	7.62	9.20	0
1	2	1	21.69	19.18	0
1	2	2	19.57	17.25	0
1	2	3	11.32	7.87	180
1	2	4	57.14	53.78	0
1	2	5	23.08	21.83	0
1	2	6	65.71	68.19	180
1	2	7	42.15	45.05	180
1	2	8	15.53	18.28	0
1	2	9	19.29	19.89	0
2	2	-11	12.68	11.19	0
2	2	-10	16.14	17.63	180
2	2	-9	14.55	13.71	0
2	2	-8	28.41	25.52	180
2	2	-7	47.11	47.28	180
2	2	-6	42.67	45.85	0
2	2	-5	38.08	39.73	0
2	2	-4	62.98	63.05	0
2	2	-3	32.90	30.87	0
2	2	-2	79.57	74.98	180
2	2	-1	89.86	87.06	180
2	2	0	40.23	41.19	0
2	2	1	78.98	78.40	0
2	2	2	78.39	74.59	180
2	2	4	9.73	12.73	180
2	2	5	65.42	66.56	180
2	2	6	60.64	58.98	0
2	2	7	51.53	49.81	0
2	2	8	18.27	15.84	180
3	2	-10	14.20	13.76	180
3	2	-9	31.58	31.53	180
3	2	-8	41.80	45.60	0
3	2	-7	44.41	45.62	0
3	2	-6	27.49	23.13	180
3	2	-5	10.49	14.97	180
3	2	-3	14.30	12.85	180
3	2	-1	17.03	13.68	0
3	2	0	33.95	35.59	180
3	2	2	37.72	33.91	0
3	2	5	21.99	22.39	180
3	2	6	35.46	39.99	0
3	2	7	30.29	31.06	0
3	2	8	39.69	39.94	180
4	2	-7	37.53	38.30	0
4	2	-5	20.99	19.60	180
4	2	-4	15.61	12.09	0
4	2	-3	37.71	34.44	180
4	2	-2	61.27	65.59	0
4	2	-1	76.14	71.12	0
4	2	0	78.24	74.13	180
4	2	1	47.06	42.73	180

H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE
0	0	2	102.00	108.20	180
		4	128.68	131.43	180
0	0	6	67.01	62.25	0
0	0	8	26.57	25.13	180
0	0	14	14.74	16.74	0
1	0	-14	32.17	29.27	0
1	0	-12	56.21	53.70	180
1	0	-10	16.41	12.29	180
1	0	-8	109.54	112.04	0
1	0	-6	114.30	111.79	180
1	0	-4	23.03	20.81	0
1	0	-2	78.25	87.59	0
1	0	2	79.00	72.83	180
1	0	4	80.84	85.29	180
1	0	6	137.64	134.36	0
1	0	8	50.59	57.22	180
1	0	12	42.62	41.41	0
2	0	-14	27.16	24.41	180
2	0	-10	40.79	37.36	0
2	0	-8	51.99	45.10	0
2	0	-6	118.15	115.65	180
2	0	0	145.00	161.66	180
2	0	2	133.51	123.39	0
2	0	6	118.00	126.54	180
2	0	8	25.37	22.47	0
2	0	10	28.98	24.08	0
3	0	-14	26.35	29.87	180
3	0	-12	31.37	28.65	0
3	0	-10	26.67	21.69	0
3	0	-8	96.22	95.56	180
3	0	-6	73.47	71.28	0
3	0	-4	24.60	21.40	0
3	0	-2	40.16	34.75	180
3	0	0	45.71	39.50	0
3	0	2	18.36	10.78	180
3	0	6	87.45	88.58	180
3	0	8	76.64	71.64	0
3	0	10	29.39	32.03	0
3	0	12	54.59	53.75	180
4	0	-6	46.64	46.96	0
4	0	-4	37.01	33.89	180
4	0	-2	143.89	140.10	180
4	0	0	154.46	164.37	0
4	0	4	99.19	94.62	180
4	0	6	69.93	73.14	0
4	0	10	19.14	19.16	180
5	0	-10	26.91	25.61	180
5	0	-8	62.81	60.77	0
5	0	-6	56.81	58.57	180
5	0	-4	39.76	42.14	180
5	0	-2	90.61	82.22	0
5	0	0	22.02	21.68	0
5	0	4	56.95	54.47	180
5	0	6	51.90	48.00	0
6	0	-10	18.00	20.45	0
6	0	-8	29.11	29.02	0
6	0	-6	33.06	31.94	180

H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE
7	0	6	33.53	37.72	180
8	0	-2	44.14	43.96	180
8	0	0	32.75	32.75	0
5	0	-12	14.75	14.95	180
0	1	4	7.57	3.20	0
0	1	5	29.00	32.79	0
0	1	6	23.13	23.83	0
0	1	7	29.75	27.39	0
0	1	8	17.38	21.15	180
0	1	9	30.63	29.48	180
0	1	10	39.40	42.80	0
0	1	12	14.87	14.25	180
0	1	14	12.47	14.44	180
1	1	-15	14.16	16.35	0
1	1	-14	20.40	19.50	180
1	1	-12	19.45	19.13	180
1	1	-11	34.52	33.65	180
1	1	-10	48.33	50.35	0
1	1	-9	44.36	41.22	0
1	1	-8	14.91	13.96	180
1	1	-6	12.62	11.95	180
1	1	-5	55.06	51.10	180
1	1	-4	13.13	2.16	180
1	1	-3	43.68	50.82	0
1	1	-2	17.45	29.61	0
1	1	-1	30.19	31.84	0
1	1	0	37.60	39.23	180
1	1	1	31.40	32.18	180
1	1	3	41.78	41.24	180
1	1	4	22.89	17.62	0
1	1	5	48.01	49.60	0
1	1	6	19.66	17.22	0
1	1	7	10.53	9.07	0
1	1	8	22.58	21.01	180
1	1	9	45.37	46.35	180
1	1	10	18.46	16.89	0
1	1	11	26.17	27.11	0
2	1	-10	44.37	43.77	0
2	1	-9	24.26	22.66	0
2	1	-8	57.94	60.61	180
2	1	-7	20.21	22.84	180
2	1	-6	55.85	54.94	180
2	1	-5	41.53	36.18	180
2	1	-4	89.15	84.63	0
2	1	-3	95.23	95.31	0
2	1	-1	42.61	37.96	180
2	1	1	79.79	80.96	180
2	1	3	91.29	93.44	0
2	1	4	68.72	66.06	180
2	1	5	12.65	10.15	180
2	1	7	33.63	36.34	180
2	1	8	63.02	66.54	0
2	1	9	23.04	22.23	0
2	1	10	28.65	31.90	180
3	1	-12	21.13	24.06	0
3	1	-11	34.71	31.74	0
3	1	-10	40.36	37.75	180
3	1	-9	31.66	35.03	180

H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE	H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE
2	3	-4	10.32	11.59	0	0	2	7	60.53	63.55	180
2	3	-3	107.38	105.72	180	0	2	8	10.11	12.37	0
2	3	-2	54.18	48.31	180	0	2	9	14.09	13.22	0
2	3	-1	42.38	40.77	0	0	2	10	17.41	15.68	180
2	3	0	25.55	23.60	180	0	2	11	20.66	19.07	0
2	3	1	84.84	82.68	0	1	2	-13	32.58	31.95	180
2	3	2	59.16	55.94	0	1	2	-12	18.63	19.83	0
2	3	3	111.81	113.67	180	1	2	-11	14.11	13.24	0
2	3	5	20.30	16.64	0	1	2	-9	26.11	28.05	0
2	3	7	42.00	45.74	0	6	0	-4	31.30	23.92	180
2	3	9	28.29	26.23	180	6	0	-2	73.14	72.48	0
4	2	3	14.74	15.08	180	6	0	0	71.37	66.61	180
4	2	4	35.14	36.48	0	6	0	4	68.66	66.17	0
4	2	5	55.24	54.31	0	6	0	6	46.18	43.62	180
4	2	6	25.38	28.98	180	7	0	-10	28.69	33.74	0
4	2	7	39.72	39.22	180	7	0	-8	41.60	45.89	180
5	2	-9	28.53	29.46	0	7	0	-4	24.75	22.97	0
5	2	-8	21.20	22.34	180	7	0	-2	23.15	20.87	180
5	2	-7	29.72	27.68	180	7	0	0	22.73	22.08	0
5	2	-6	29.52	32.16	0	3	1	-8	19.86	14.83	0
3	1	-1	31.61	32.16	180	3	1	-7	12.54	13.16	180
3	1	0	30.92	18.66	180	3	1	-6	17.22	16.70	0
3	1	1	14.50	11.55	0	3	1	-5	55.67	57.26	0
3	1	2	47.48	43.37	180	3	1	-3	27.90	24.11	180

Facteurs de structure observés et calculés
et leurs phases pour $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$.

H	K	L	F%OBS	F%CALC	PHASE	H	K	L	F%OBS	F%CALC	PHASE
2	1	8	62.38	66.31	0	2	4	-7	21.09	17.05	0
2	1	7	35.93	33.10	180	2	4	-10	28.45	27.85	180
2	1	5	33.25	28.54	180	2	4	-12	21.59	24.35	0
2	1	4	76.45	71.75	180	2	5	10	11.38	17.06	0
2	1	3	83.65	84.32	0	2	5	8	18.72	21.35	180
2	1	2	20.87	19.70	0	2	5	4	42.28	41.48	0
2	1	1	42.41	38.71	180	2	5	2	52.00	52.74	180
2	1	0	14.90	18.80	180	2	5	-2	59.60	57.91	0
2	1	-1	59.49	56.30	180	2	5	-4	38.23	35.84	180
2	1	-2	28.27	29.70	180	2	5	-8	37.09	26.41	0
2	1	-3	86.49	81.02	0	2	5	-10	14.21	18.53	180
2	1	-4	75.35	71.54	0	2	6	7	16.00	17.76	180
2	1	-5	19.71	18.99	180	2	6	6	21.25	19.38	180
2	1	-6	12.80	13.08	0	2	6	5	28.74	27.52	0
2	1	-7	43.29	37.94	180	2	6	4	20.22	19.97	0
2	1	-8	59.82	62.98	180	2	6	1	32.09	33.17	180
2	1	-9	46.14	34.86	0	2	6	0	31.24	30.82	180
2	1	-10	27.05	24.69	0	2	6	-1	28.51	28.22	0
2	1	-12	18.45	16.80	0	2	6	-4	21.08	19.40	0
2	1	-13	20.08	16.63	180	2	6	-5	28.83	26.47	180
2	1	-14	18.24	23.34	180	2	6	-6	16.02	15.68	180
2	2	7	57.85	57.95	0	2	6	-7	15.32	15.55	0
2	2	6	34.94	36.10	0	2	7	3	29.10	32.14	0
2	2	5	72.94	72.56	180	2	7	1	14.46	14.55	180
2	2	4	19.19	12.56	0	2	7	-1	18.12	20.25	180
2	2	2	41.11	37.19	180	2	7	-3	27.52	29.97	0
2	2	1	88.94	91.55	0	3	0	2	46.49	46.29	0
2	2	0	21.74	22.02	0	3	0	-2	28.55	32.01	180
2	2	-1	86.02	88.08	180	3	0	-4	28.96	27.53	0
2	2	-2	37.57	34.20	180	3	0	-6	33.89	32.54	0
2	2	-3	10.93	11.89	180	3	0	-8	45.85	49.56	180
2	2	-4	8.65	10.63	180	3	0	-12	29.99	30.90	0
2	2	-5	82.06	79.30	0	3	0	-14	14.69	16.65	180
2	2	-6	40.84	41.11	0	3	1	7	14.81	13.33	0
2	2	-7	52.89	51.57	180	3	1	6	26.87	27.13	0
2	2	-9	21.56	14.67	180	3	1	5	37.28	32.50	180
2	2	-11	37.64	36.51	0	3	1	4	13.34	8.98	180
2	2	-13	16.75	15.26	180	3	1	3	10.79	9.40	0
2	3	9	41.77	45.69	180	3	1	2	18.93	18.98	180
2	3	7	39.39	40.04	0	3	1	1	29.76	28.08	0
2	3	5	35.46	33.00	0	3	1	0	19.94	21.32	0
2	3	4	31.92	33.43	180	3	1	-1	24.10	25.40	180
2	3	3	87.72	89.41	180	3	1	-2	24.95	23.76	180
2	3	2	67.24	60.57	0	3	1	-3	15.53	13.06	180
2	3	1	43.58	45.08	0	3	1	-4	15.41	18.47	180
2	3	0	16.98	13.12	0	3	1	-5	29.11	27.60	0
2	3	-1	57.73	58.59	0	3	1	-6	33.94	38.77	0
2	3	-2	66.50	65.39	180	3	1	-9	18.52	16.90	180
2	3	-3	90.06	92.01	180	3	1	-10	23.53	24.63	180
2	3	-4	27.47	25.50	0	3	1	-11	17.57	15.56	0
2	3	-5	21.71	20.55	0	3	2	9	24.86	24.32	180
2	3	-7	48.32	48.07	0	3	2	8	16.68	17.37	180
2	3	-9	40.84	41.06	180	3	2	7	32.64	32.21	0
2	3	-13	20.57	22.68	0	3	2	3	34.48	32.35	180
2	4	10	21.59	21.54	180	3	2	1	20.71	18.43	0
2	4	7	19.12	18.88	180	3	2	-1	18.68	18.01	0

H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE	H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE
	0	4	132.63	133.04	180	1	1	0	66.50	68.57	180
	0	6	109.55	111.23	0	1	1	-1	48.01	46.73	0
	0	8	34.28	29.72	180	1	1	-2	22.69	20.11	0
	0	10	35.56	36.38	180	1	1	-3	23.31	23.21	0
	0	12	40.60	42.66	0	1	1	-4	39.60	39.38	0
1	1	1	61.64	50.12	0	1	1	-5	54.65	41.27	180
1	1	2	110.00	117.99	180	1	1	-6	29.03	31.03	180
1	1	3	120.12	99.29	180	1	1	-9	31.30	29.00	0
1	1	4	28.60	30.89	0	1	1	-10	21.13	20.92	0
1	1	5	37.52	35.27	0	1	1	-11	27.50	27.60	180
1	1	6	34.03	29.92	0	1	1	-12	23.64	22.12	180
1	1	7	47.92	42.87	0	1	2	8	25.55	27.08	0
1	1	8	48.57	48.54	180	1	2	7	47.66	45.94	180
1	1	9	49.61	45.01	180	1	2	6	20.42	20.44	180
1	1	10	39.70	38.77	0	1	2	3	38.01	42.47	0
1	1	13	25.50	21.25	0	1	2	2	19.20	21.12	0
1	1	14	28.01	31.86	180	1	2	1	32.35	29.59	180
2			114.40	118.07	180	1	2	-1	22.50	24.80	180
2	1		104.97	105.92	180	1	2	-2	21.54	18.96	180
2	2		25.25	21.56	0	1	2	-3	47.54	46.42	0
2	4		46.19	41.91	0	1	2	-4	19.45	12.03	180
2	5		35.35	91.68	0	1	2	-6	29.37	26.01	0
2	7		70.04	70.25	180	1	2	-7	46.78	46.15	180
2	11		44.06	45.07	0	1	2	-8	34.74	31.37	0
3	1		69.79	68.26	180	1	2	-13	28.75	31.25	180
3	2		38.32	35.09	180	1	3	9	29.46	30.49	0
3	3		108.60	110.18	0	1	3	7	24.01	22.39	0
3	4		67.47	63.95	0	1	3	6	24.20	10.94	180
3	5		26.08	33.56	180	1	3	5	55.79	50.90	180
3	7		53.14	50.35	180	1	3	4	29.17	28.40	0
3	8		38.27	36.28	180	1	3	3	21.69	21.80	0
2	9		55.93	54.51	0	1	3	1	40.10	48.86	0
4	0		64.72	68.48	180	1	3	-1	53.27	51.41	180
4	1		33.11	26.38	0	1	3	-3	23.32	21.81	180
4	2		40.84	40.03	0	1	3	-4	20.29	20.84	0
4	4		42.48	39.94	0	1	3	-5	61.02	50.70	0
4	5		26.67	20.55	180	1	3	-6	27.11	23.72	180
4	6		75.46	75.73	180	1	3	-7	19.20	19.70	180
4	7		24.59	22.83	180	1	3	-9	35.90	34.52	180
4	10		41.67	41.96	0	1	3	-10	30.48	29.07	0
4	12		24.51	28.23	180	1	3	-11	33.77	35.70	0
5	2		50.90	49.49	0	1	4	8	31.35	34.12	0
5	4		60.68	59.46	180	1	4	6	20.29	18.56	180
5	8		39.30	39.99	0	1	4	4	33.29	30.08	180
5	10		16.38	20.85	180	1	4	2	43.62	46.26	0
6	0		25.65	24.20	0	1	4	-2	44.10	47.75	180
6	1		38.69	38.05	0	1	4	-4	35.78	35.87	0
6	4		16.70	15.41	180	1	4	-6	19.19	17.67	0
6	5		37.63	35.22	180	1	4	-8	37.23	40.65	180
6	6		32.43	29.49	0	1	4	-12	20.85	22.30	0
6	7		20.03	19.78	0	1	5	6	26.92	24.95	0
7	1		21.47	20.85	0	1	5	4	24.40	26.70	180
7	3		37.33	38.70	180	1	5	0	25.04	22.46	0
1	6		62.35	63.58	0	1	5	-4	25.21	22.96	180
1	8		38.08	32.69	0	1	5	-6	23.82	25.84	0

H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE	H	K	L	F%OBS<	F%CALC<	PHASE
3	3	4	21.73	22.69	180	4	3	3	62.23	67.35	0
3	3	1	32.24	35.60	180	4	3	2	13.68	12.93	180
3	3	0	21.51	18.85	0	4	3	1	23.35	22.91	180
3	3	-1	26.92	27.37	0	4	3	-1	50.60	49.20	180
3	3	-3	16.27	16.34	0	4	3	-2	28.19	30.65	0
3	3	-4	16.59	15.82	180	4	3	-3	54.81	59.78	0
3	3	-5	35.96	33.27	180	4	3	-4	29.73	31.30	180
3	3	-9	20.86	20.69	0	4	3	-7	35.25	34.08	180
3	3	-12	17.00	8.93	0	4	3	-8	21.00	20.83	0
3	4	8	20.14	23.66	180	4	3	-9	30.60	31.54	0
3	4	4	22.62	21.37	0	4	4	6	42.05	46.30	180
3	4	2	30.91	32.65	180	4	4	5	15.65	12.79	180
3	4	-2	34.56	35.55	0	4	4	4	15.34	17.85	0
3	4	-4	16.04	14.01	180	4	4	2	29.79	25.50	0
3	4	-6	17.82	13.13	180	4	4	1	20.38	19.80	0
3	4	-8	17.33	18.13	0	4	4	0	46.01	45.03	180
3	5	4	17.92	20.12	0	4	4	-1	14.80	12.97	180
3	5	6	19.61	18.04	180	4	4	-2	17.40	20.96	0
3	5	0	20.48	19.32	180	4	4	-4	32.96	32.27	0
3	5	-4	18.04	15.54	0	4	4	-5	16.61	12.99	0
3	6	3	12.59	15.98	0	4	4	-6	37.58	39.59	180
3	6	2	15.61	12.81	0	4	5	4	32.52	33.59	180
3	6	-2	17.00	14.35	180	4	5	2	25.48	24.41	0
3	6	-3	18.97	15.81	0	4	5	-2	35.79	37.47	180
3	7	1	10.67	10.59	0	4	5	-4	30.61	33.19	0
3	7	-1	10.50	11.37	180	4	6	1	18.94	24.21	0
4	0	6	71.16	67.28	0	4	6	0	15.86	16.72	0
4	0	4	60.38	53.35	180	4	6	-1	20.73	22.38	180
4	0	2	85.76	82.59	180	1	0	2	91.56	90.85	180
4	0	-2	19.60	13.96	180	1	0	-2	82.78	86.40	0
4	0	-4	71.70	74.34	180	1	0	-6	71.47	68.89	180
4	0	-6	67.07	63.26	0	1	0	-8	58.63	52.78	0
4	0	-10	31.14	32.53	180	1	0	-12	35.97	37.53	180
4	0	-12	20.18	23.00	0	1	0	-14	33.79	38.99	0
4	1	5	27.24	23.37	0	1	1	7	19.16	16.93	180
4	1	4	43.89	47.97	0	1	1	6	40.11	41.28	180
4	1	3	62.33	56.22	180	1	1	5	53.86	52.12	0
4	1	2	74.66	70.61	180	1	1	4	20.86	20.36	0
4	1	1	23.38	20.63	0	1	1	3	20.83	22.08	180
4	1	0	11.86	13.48	180	1	1	2	29.01	30.13	0
4	1	-1	40.16	41.74	0	1	1	1	45.94	41.95	180
4	1	-2	54.88	58.72	0	1	5	-10	27.62	29.38	180
4	1	-3	57.96	51.90	180	1	6	2	19.18	17.49	180
4	1	-4	26.67	26.18	180	1	6	-1	21.92	17.41	0
4	1	-5	10.50	8.46	0	1	6	-2	21.15	17.82	0
4	1	-6	16.68	13.99	180	1	6	-3	22.39	22.72	180
4	1	-7	29.43	27.90	0	2	0	6	113.84	121.99	180
4	1	-8	34.08	35.10	0	2	0	4	28.94	23.21	0
4	1	-9	27.35	24.81	180	2	0	2	100.46	106.80	0
4	2	7	53.36	44.03	180	2	0	-2	85.80	93.34	0
4	2	5	49.46	50.32	0	2	0	-4	81.11	81.62	0
4	2	4	12.14	19.20	0	2	0	-6	125.22	126.52	180
4	2	2	22.33	27.91	0	2	0	-8	22.40	20.50	0
4	2	1	72.63	71.01	180	2	0	-10	48.25	43.37	0
4	2	0	41.59	43.69	180	2	0	-12	27.29	28.62	180
4	2	-1	56.59	56.05	0						
4	2	-3	16.23	14.28	0						

H	K	L	F%OBS	F%CALC	PHASE
2	4	6	47.12	49.68	0
2	4	5	14.42	16.58	0
2	4	4	49.35	49.41	180
2	4	2	38.29	31.98	180
2	4	1	19.13	21.14	180
2	4	0	87.12	82.39	0
2	4	-1	29.25	22.91	0
2	4	-2	18.94	16.25	180
2	4	-4	49.32	48.54	180
2	4	-5	24.05	22.79	180
2	4	-6	44.79	43.50	0
4	3	8	16.08	19.65	180
4	3	7	23.31	28.13	180
4	3	4	31.02	28.55	0
4	3	5	29.68	28.52	180

H	K	L	F%OBS	F%CALC	PHASE
3	2	-3	28.61	28.98	180
3	2	-6	11.86	11.91	180
3	2	-7	29.58	26.79	0
3	2	-8	19.45	17.37	0
3	2	-9	18.54	18.06	180
3	2	-13	17.79	18.84	0
3	3	9	20.94	19.89	180
3	3	7	17.84	17.60	180
3	3	6	14.17	14.69	0
3	3	5	28.90	41.88	0
4	2	-4	18.86	21.62	0
4	2	-5	56.64	57.06	180
4	2	-6	12.16	14.19	180
4	2	-7	35.92	35.43	0
4	2	-11	26.23	30.32	180

Errata et Notes complémentaires

■■■■■

- p. 1 liaison contigüe ou "gémisée".
- p. 25 Lire pour "tétraamidoaluminate et gallate de sodium" : "tétraamidoaluminate et tétraamidogallate de sodium".
- p. 42 Remplacer "dû à la symétrie des sites occupés par les groupements et à la symétrie du cristal" par : "dû au couplage des vibrations des quatre tétraèdres de la maille".
- p. 44 Il est bien évident que les données de polarisation seront faussées, d'une part parce que le cristal n'est pas rigoureusement orthorhombique, d'autre part parce que le vecteur électrique ne se propage pas rigoureusement selon les lignes neutres du cristal.
- p. 53 On réduit les représentations rassemblées dans le tableau IX, ce qui revient à construire les coordonnées de symétrie décrivant les différents mouvements des groupements $[\text{NH}_2]$ dans le groupement $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ de symétrie D_2d .
- p. 58 ... "permet de négliger l'effet de corrélation entre les quatre groupements $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ d'une même maille pour les vibrations νNH_2 ".
- p. 61 Au lieu de : $\equiv$, lire $\longrightarrow$.
- p. 62 Remplacer C_4 par S_4 .
- p. 64 Remplacer "complexes aminés" par "complexes amminés".
- p. 68 "L'équation de Newton nommée aussi "équation de Lagrange" (J.C. DECIUS).

